

**Umlagerung von Bicyclopropenylen durch  
elektrophile Reagentien  
und  
Beiträge zur Synthese und Chemie  
neuer funktioneller Cyclopropenderivate**

Hans-Peter Kempcke

---

1977

---





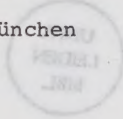
Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555604\\_0025](https://archive.org/details/IA41555604_0025)



Umlagerung von Bicyclopropenylen durch  
elektrophile Reagentien  
und  
Beiträge zur Synthese und Chemie neuer funktioneller  
Cyclopropenderivate

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
des  
Fachbereichs Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München



vorgelegt  
von  
Hans-Peter Kempcke  
aus  
Landsberg/Lech

1977

1. Berichterstatter: Prof.Dr.Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Priv.Doiz.Dr.Gernot Boche

Tag der mündlichen Prüfung: 28.4.1977



## Meinen Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1971  
bis Dezember 1975 am Institut für Organische Chemie  
der Universität München unter Anleitung von

Herrn Dr. Robert Weiss

durchgeführt.

Herrn Dr. R. Weiss danke ich für eine Vielzahl wertvoller  
Hinweise und Anregungen, sowie für das mir entgegengebrachte  
Wohlwollen.

Meinen Kollegen bin ich für kameradschaftliches Verhalten  
und stete Hilfsbereitschaft dankbar.

Den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen  
und massenspektrometrischen Labors bin ich für die rasche  
und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren zu  
Dank verpflichtet.



Inhaltsverzeichnis

|           | Seite                                                                                    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| A.        | Einleitung und Aufgabenstellung ..... 1                                                  |
| B.        | Allgemeiner Teil ..... 7                                                                 |
| I.        | Reaktionen des Bicyclopropenylsystems mit<br>Elektrophilen ..... 7                       |
| I.1       | Allgemeines ..... 7                                                                      |
| I.2       | Synthese der Tetraphenylbicyclopropenyle <u>11a</u><br>- <u>11c</u> ..... 8              |
| I.3       | Umsetzung von <u>11a</u> mit Halogenen und Protonen-<br>säuren ..... 11                  |
| I.3.1     | Experimentelles ..... 11                                                                 |
| I.3.1.1   | Umsetzung von <u>11a</u> mit Brom ..... 11                                               |
| I.3.1.2   | Umsetzung von <u>11a</u> mit Jod ..... 18                                                |
| I.3.1.3   | Umsetzung von <u>11a</u> mit Chlor ..... 21                                              |
| I.3.1.4   | Umsetzung von <u>11a</u> mit Halogenwasserstoffen . 23                                   |
| I.3.1.5   | Umsetzung von <u>11a</u> mit p-Toluolsulfonsäure<br>( <u>28</u> ) ..... 26               |
| I.3.2     | Mechanistische Deutung der experimentellen<br>Befunde ..... 28                           |
| I.3.2.1   | Gerüstumlagerung des Tetraphenylbicyclo-<br>propenyls <u>11a</u> ..... 28                |
| I.3.2.1.1 | Unter dem Einfluß von Halogenen ..... 28                                                 |
| I.3.2.1.2 | Unter dem Einfluß von Protonensäuren ..... 40                                            |
| I.3.2.2   | Valenzisomerisierung von <u>11a</u> unter Protonen-<br>katalyse ..... 43                 |
| I.3.2.3   | Parallelen zur $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung<br>von Bicyclopropenylen ..... 45 |

|         |                                                                                                                                               |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.3.2.4 | Additionsreaktionen an <u>11a</u> unter Gerüst-<br>erhalt .....                                                                               | 46 |
| I.4.1   | Reaktionen der Vinylcyclobutene <u>18a</u> , <u>18c</u> und<br><u>18d</u> .....                                                               | 49 |
| I.4.1.1 | Thermische Umlagerung von <u>18a</u> , <u>18c</u> und <u>18d</u><br>in Substanz .....                                                         | 49 |
| I.4.1.2 | Thermische Umlagerung der Vinylcyclobutene<br><u>18a</u> , <u>18c</u> und <u>18d</u> in Lösung .....                                          | 53 |
| I.4.2   | Reaktionen der Halogenhexatriene .....                                                                                                        | 58 |
| I.4.2.1 | Reaktionen der $\alpha,\omega$ -Dibromhexatriene <u>17a-17c</u>                                                                               | 58 |
| I.4.2.2 | Thermische Umlagerung der $\alpha$ -Halogenhexatrie-<br>ne <u>26b</u> und <u>27b</u> in Substanz .....                                        |    |
| I.5     | Umsetzung brückenkopfsubstituierter Bicyclo-<br>propenyle mit Halogenen und Halogenwasser-<br>stoffen .....                                   | 62 |
| I.5.1   | Umsetzung von 3-Cyano-1,2,1',2'-tetraphenyl-<br>3,3'-bicyclopropenyl ( <u>11c</u> ) mit Brom, Brom-<br>wasserstoff und Chlorwasserstoff ..... | 62 |
| I.5.2   | Umsetzung von 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetra-<br>phenyl-3,3'-bicyclopropenyl ( <u>11b</u> ) mit Brom-<br>und Chlorwasserstoff .....                | 66 |
| I.6     | Umsetzung von <u>11a</u> mit Chlorsulfonylisocyanat<br>(CSI) .....                                                                            | 71 |
| II.     | Synthese und Eigenschaften neuer funktionel-<br>ler Cyclopropenderivate .....                                                                 | 82 |
| II.1    | Darstellung von 3-Halogen-1,2-diphenylcyclo-<br>propenen aus gekoppelten Cyclopropensystemen                                                  | 82 |

|          |                                                                                                                                                                           |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.1.1   | Allgemeines .....                                                                                                                                                         | 82  |
| II.1.2   | Darstellung von 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen ( <u>70a</u> ).....                                                                                                        | 85  |
| II.1.2.1 | Umsetzung des Biscyclopropenyläthers <u>67</u><br>mit Brom .....                                                                                                          | 86  |
| II.1.2.2 | Umsetzung von <u>67</u> mit Bromwasserstoff ....                                                                                                                          | 90  |
| II.1.2.3 | Umsetzung des Biscyclopropenylsulfons <u>68</u><br>mit Brom .....                                                                                                         | 92  |
| II.1.3   | Darstellung von 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropen ( <u>70b</u> ) .....                                                                                                      | 93  |
| II.2     | 3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropene aus Diphenyl-cyclopropenylium-Perchlorat ( <u>8a</u> ) .                                                                               | 95  |
| II.3     | Eigenschaften der Halogencyclopropene <u>70a</u><br>- <u>70c</u> .....                                                                                                    | 98  |
| II.4     | 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropen als Ausgangskomponente zur Darstellung neuer<br>schwefel- und phosphorhaltiger Cyclopropenderivate .....                                  | 107 |
| II.4.1   | 3,3'-Bis-(1,2'-diphenylcyclopropenyl)-thioäther ( <u>78</u> ) .....                                                                                                       | 107 |
| II.4.2   | 3-Methylmercapto-1,2-diphenylcyclopropen ( <u>79</u> ) .....                                                                                                              | 108 |
| II.4.3   | 1,2-Diphenylcyclopropen-3-phosphonsäuredimethylester ( <u>81</u> ) .....                                                                                                  | 110 |
| II.5     | Zum Auftreten von cyclopropenylsubstituierten Oxonium- und Sulfoniumsystemen bei der<br>Umsetzung von <u>70b</u> mit den Äthern <u>67</u> , <u>78</u> und <u>79</u> ..... | 112 |

|            | Seite                                                                                                                                |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| II.5.1     | Allgemeines ..... 112                                                                                                                |
| II.5.2     | Umsetzung von <u>70b</u> mit den Äthern <u>67</u> , <u>78</u><br>und <u>79</u> ..... 113                                             |
| II.5.3     | Interpretation der PMR-spektroskopischen<br>Befunde ..... 116                                                                        |
| II.5.4     | Versuche zur Isolierung von tricyclopro-<br>penylsubstituierten "Onium-Systemen" .... 118                                            |
| II.6       | Umsetzung des Chlorcyclopropens <u>70b</u> mit<br>funktionellen Silylderivaten ..... 120                                             |
| II.7       | Synthese und Eigenschaften von 3-Amino-<br>1,2-diphenylcyclopropenen ..... 124                                                       |
| II.7.1     | Allgemeines ..... 124                                                                                                                |
| II.7.2     | Synthese und Eigenschaft von 3-Dimethyl-<br>amino-1,2-diphenylcyclopropen ( <u>93</u> )..... 125                                     |
| II.7.2.1   | Darstellung des Hydrochlorids ( <u>92</u> ) von <u>93</u> 125                                                                        |
| II.7.2.2   | Deprotonierung von <u>92</u> zum 3-Dimethylamino-<br>1,2-diphenylcyclopropen ( <u>93</u> ). ..... 129                                |
| II.7.2.2.1 | Deprotonierung von <u>92</u> mit Natriumhydrid in<br>Deuterochloroform ..... 129                                                     |
| II.7.2.2.2 | Deprotonierung von <u>92</u> mit Natriumhydrid in<br>Deuterobenzol ..... 136                                                         |
| II.7.3     | Darstellung und Deprotonierung des Hydro-<br>chlorids ( <u>98</u> ) von 3-Amino-1,2-diphenyl-<br>cyclopropen ( <u>99</u> ) ..... 138 |
| II.7.4     | Darstellung von N-arylsubstituierten<br>3-Amino-1,2-diphenylcyclopropenen ..... 141                                                  |
| II.8       | Umsetzung des 3-Chlorcyclopropens <u>70b</u> mit<br>Bis[cyclooctadien-(1,5)]-nickel ( <u>111</u> ) ... 145                           |

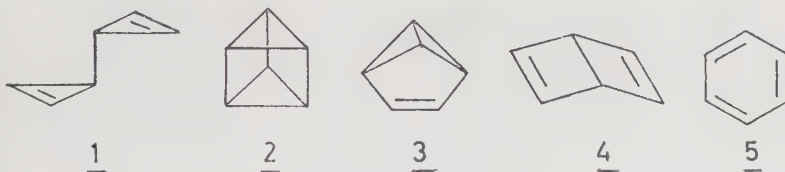
|   |                            |     |
|---|----------------------------|-----|
| C | Experimenteller Teil ..... | 152 |
| D | Zusammenfassung .....      | 191 |
| E | Literaturübersicht .....   | 195 |



## A. Einleitung und Aufgabenstellung



Bicyclopropenyl (1) zählt neben Prisman (2), Benzvalen (3) und Dewarbenzol (4) zur Reihe der Valenzisomeren des Benzols (5).



Während die Art der Verknüpfung der Methineinheiten bei 2 - 5 zur Bildung geschlossener Sechsringe führt, ist im Bicyclopropenyl (1) der einzig mögliche Fall realisiert, in einem Molekül sechs CH-Gruppen so anzuordnen, daß zwei miteinander verbundene Monocyclen resultieren.

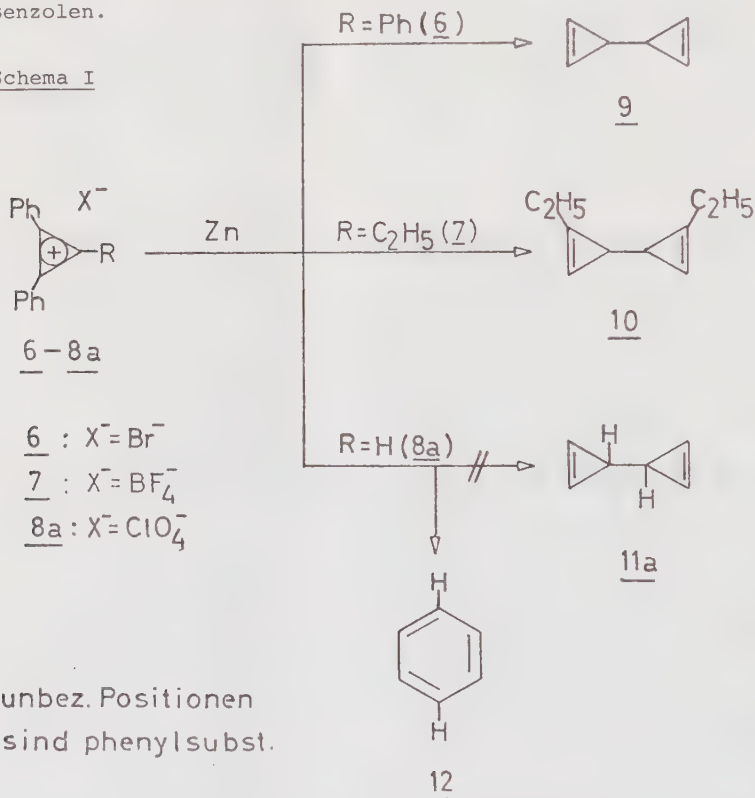
1 nimmt also in der Reihe der  $(CR)_6$ -Valenzisomeren unter topologischen Aspekten eine Sonderstellung ein.

In energetischer Hinsicht trifft dies ebenfalls zu. Wie aus thermodynamischen Abschätzungen, unter Verwendung der für Cyclopropene geltenden Daten, deutlich wird, stellt 1 das mit Abstand energiereichste Valenzisomere des Benzols dar <sup>1)</sup>.

Die Verbindungen 2, 3 und 4 sind in Form zahlreicher substituierter Vertreter <sup>2)</sup>, sowie als Grundkörper (2 <sup>3)</sup>, 3 <sup>4)</sup>, 4 <sup>5)</sup>) bekannt. Obwohl 1 als erstes aller Valenzisomere des Benzols in substituierter Form dargestellt werden konnte <sup>6)</sup>, ist bis jetzt die Synthese des Grundkörpers noch nicht gelungen.

Den Grundstein zur Bicyclopropenyl-Chemie legte R. Breslow mit der erstmaligen Synthese einiger substituierter Vertreter von 1 (Schema I), sowie deren Isomerisierung zu Benzolen.

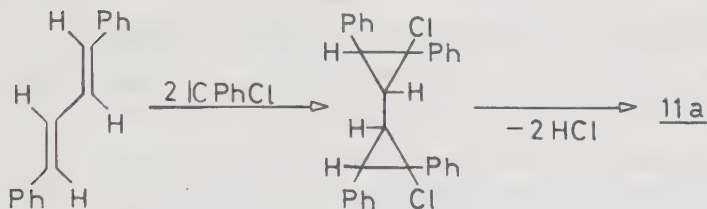
Schema I



Die Darstellung der Bicyclopropenyle 9 <sup>6)</sup> und 10 <sup>7)</sup> gelang 1959 bzw. 1965 durch reduktive Dimerisierung der entsprechenden Kationen 6 und 7. Die Synthese von 11a ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich; bei der Umsetzung von 8a

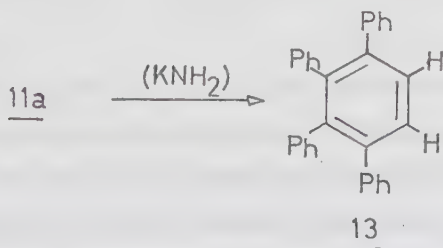
mit Zink entsteht ausschließlich das Tetraphenylbenzol 12 <sup>7)</sup>.

11a konnte jedoch 1965 durch zweifache Addition von Phenylchlorcarben an 1,4,-Diphenylbutadien und nachfolgender HCl-Eliminierung dargestellt werden <sup>7)</sup>.

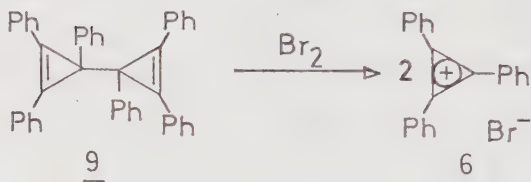


In einer vielbeachteten Arbeit <sup>7)</sup> beschreibt R. Breslow die Isomerisierung der Bicyclopropenyle 9, 10, 11a zu Benzolen unter thermischen und photochemischen Bedingungen. Hierbei wurde besonders das als Modellsubstanz gut geeignete 11a eingehend untersucht.

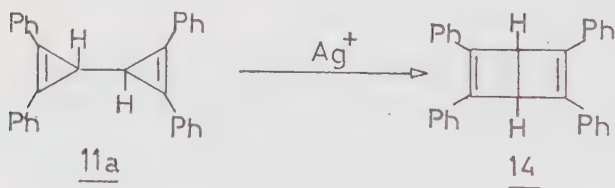
Auch unter dem katalytischen Einfluß von Nukleophilen kann eine Umlagerung in Benzole erfolgen. So isomerisiert 11a in Gegenwart von Kaliumamid zum Benzol 13 <sup>7)</sup>.



Die einzige bekannte Reaktion eines Bicyclopropenyls mit einem Elektrophil ist die Fragmentierung von 9 unter dem Einfluß von Brom zum Triphenylcyclopropenylum-Kation <sup>7)</sup>.



Während im Laufe der letzten 10 bis 15 Jahre Gerüstumlagerungen von 2<sup>8,9,11)</sup>, 3<sup>8)</sup> und 4<sup>8-10, 12-15)</sup> unter dem Einfluß der verschiedensten elektrophilen Agentien intensiv untersucht worden waren, fehlten entsprechend umfassende Versuche in der Reihe der Bicyclopropenyle bis vor kurzem völlig. Den Anstoß für die Entwicklung dieses Gebietes gab eine verbesserte Synthese von 11a<sup>7)</sup>, sowie dessen  $\text{Ag}^+$ -katalysierte Isomerisierung zum Dewarbenzol 14<sup>16)</sup>.

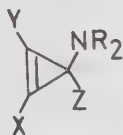


Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, das Verhalten von Bicyclopropenyle in Gegenwart einer Reihe von Elektrophilen (Lewis- und Protonensäuren) zu untersuchen und zu prüfen, ob mechanistische Gemeinsamkeiten mit der  $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung bestehen. Besonderes Gewicht sollte dabei der Isolierung von Umlagerungszwischenstufen zukommen, weil nur so ein Einblick in den Mechanismus der Ringspannungslösung von 11a und ähnlichen Systemen gewährleistet ist.

Darüber hinaus sollte ermittelt werden, ob Bicyclopropenyle als Gesamtsystem reagieren, oder mehr das chemische Verhalten voneinander unabhängiger Cyclopropeneinheiten widerspiegeln.

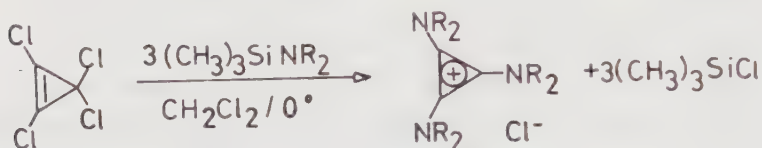
Schließlich war zu untersuchen, ob sich das in Bicyclopropenylen in Form der hohen Ringspannung vorhandene Synthesepotential zur Darstellung von auf anderem Weg nicht ohne weiteres zugänglichen Verbindungen präparativ nutzen läßt.

Obwohl die einfachen Cyclopropene im Gegensatz zu den Bicyclopropenylen als eingehend untersucht gelten können <sup>17)</sup>, weist die Reihe der funktionellen Cyclopropenderivate noch einige Lücken auf. Insbesondere Aminocyclopropene des Typs



sind bisher völlig unbekannt. Für derartige Verbindungen, die iso- $\pi$ -elektronisch zu Cyclopropenylcarbinyl-Anionen <sup>18)</sup> sind, ist analog zu diesen eine hohe Ringöffnungstendenz zu erwarten. Daher schien es geboten, bei Versuchen zur Synthese von 3-Aminocyclopropenen drastische Reaktionsbedingungen zu vermeiden. Aus diesem Grund sollten nun allgemein anwendbare, präparativ milde Verfahren erprobt werden, die sich darüber hinaus auch noch zur Synthese anderer funktioneller Cyclopropenderivate eignen.

Eine in diesem Sinne verlaufende Reaktion wird z.B. bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Trimethylsilyl-dialkylaminen beobachtet,



bei der ein glatter und nahezu quantitativer Austausch des Chlors gegen die Dialkylaminogruppen erfolgt. <sup>19)</sup>

Es war nun zu prüfen, ob sich diese Methode zur Synthese von 3-Aminocyclopropenen gleichermaßen gut eignet.

Durch Variation der funktionellen Gruppe in der Silylkomponente sollte es zudem möglich sein, dieses Verfahren auch zur Einführung einer Reihe anderer Reste nutzbar zu machen.

Als Ausgangskomponenten für die Umsetzung mit funktionellen Silylderivaten und anderen Nukleophilen wurden Halogen-cyclopropene folgender Struktur



ins Auge gefaßt.

## B. Allgemeiner Teil



## I. Reaktionen des Bicyclopropenylsystems mit Elektrophilen

### I. 1. Allgemeines

Bei der Umsetzung von Bicyclopropenylen  $(CR)_6$  mit Elektrophilen XY ( $X = Y = \text{Halogen}$  bzw.  $X = H$ ,  $Y = \text{Halogen}$ ) können eine Reihe von isomeren  $(CR)_6$  XY - Verbindungen resultieren, die völlig verschiedene Strukturierungen des Molekülgerüsts aufweisen.

Wie sich diese  $(CR)_6$  XY - Addukte topologisch von den entsprechenden Benzolvalenzisomeren ableiten, ist aus Schema II (für  $X = Y$ ) ersichtlich, das den kompletten Satz der prinzipiell möglichen Isomeren wiedergibt.

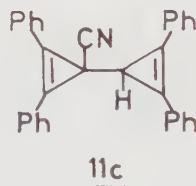
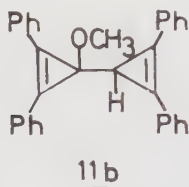
Werden andere Elektrophile als Halogen oder Halogenwasserstoff wie z.B. Protonensäuren mit wenig nukleophilen Anionen eingesetzt, sollte die Reaktion mit Bicyclopropenylen analog der  $Ag^+$ -katalysierten Umlagerung<sup>16,20-23)</sup> zu Dewarbenzolen bzw. Benzolen führen.

In Heterokumulenen stehen Elektrophile zur Verfügung, die gleichzeitig als interne Nukleophile wirken können. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, kationische Umlagerungszwischenstufen intramolekular abzufangen.

Mit dem präparativ einfach zugänglichen 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11a) stand ein für die geplanten Umsetzungen gut geeignetes Modellsystem zur Verfügung.

Um den Einfluß von Brückenkopfsubstituenten auf die durch Elektrophile initiierte ionische Umlagerungssequenz des Bicyclopromylnsystems <sup>16,20-23)</sup> zu untersuchen, wurden neben 11a auch ein donor- bzw. akzeptorsubstituiertes Bicyclopromyl eingesetzt.

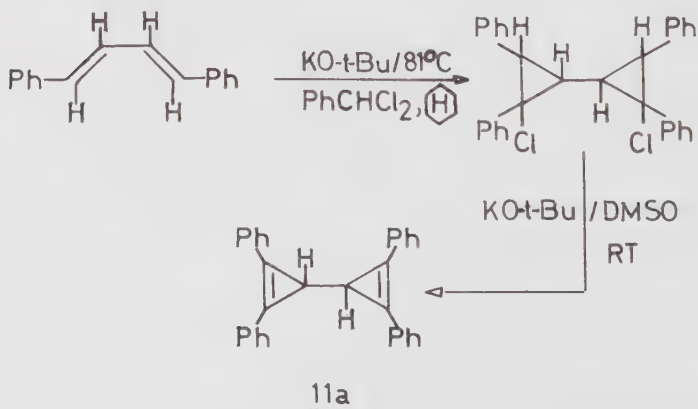
Es handelte sich dabei um das 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopromyl (11b) und um das 3-Cyan-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopromyl (11c),



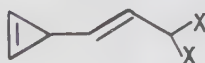
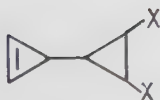
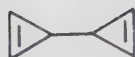
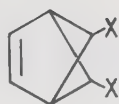
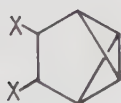
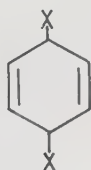
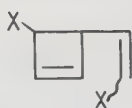
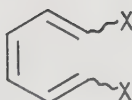
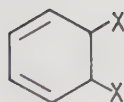
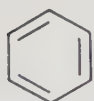
die leicht über 11a darstellbar sind. <sup>1)</sup>

## I. 2. Synthese der Tetraphenylbicyclopromyle 11a - 11c

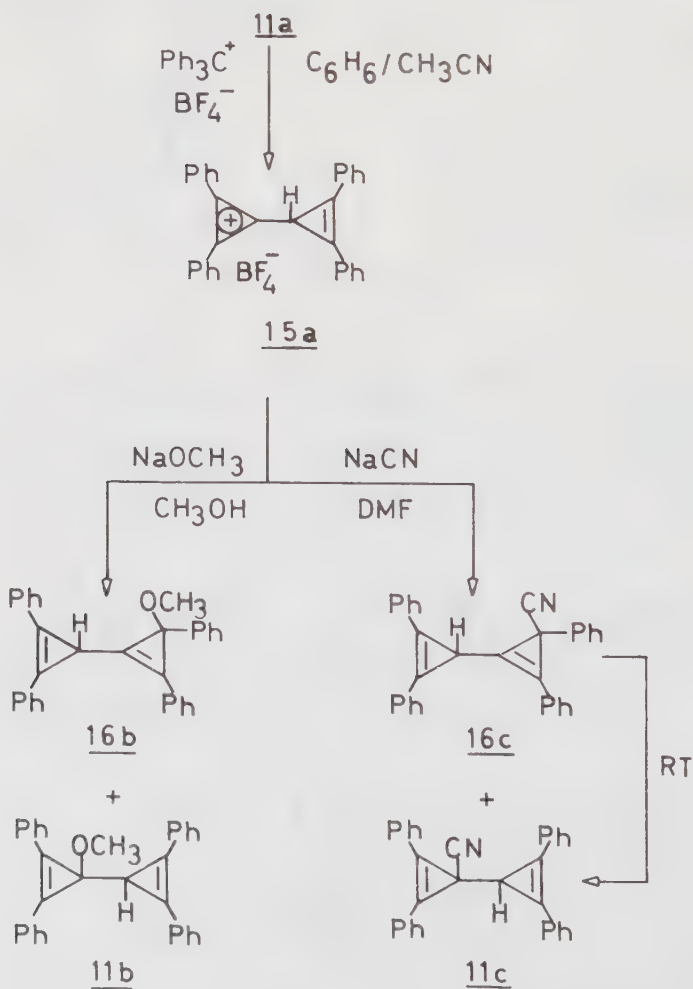
Durch Veränderung der ursprünglichen Vorschrift von R. Breslow <sup>7)</sup> gelang es (siehe experimenteller Teil) <sup>24)</sup>, 11a in guter Ausbeute auf folgendem Weg zu synthetisieren:



Schema II



Aus 11a lässt sich durch Hydridabstraktion das Kation 15a erzeugen, das mit Na-Methylat bzw. Na-Cyanid ein Gemisch aus den Bicyclopropenylen 16b/11b bzw. 16c/11c liefert; die des Typs 11 sind als die thermodynamisch stabileren Produkte (Konjugation zwischen den Phenylresten) anzusehen. So lagert sich z.B. 16c bei Raumtemperatur im Laufe einiger Tage völlig zu 11c um.

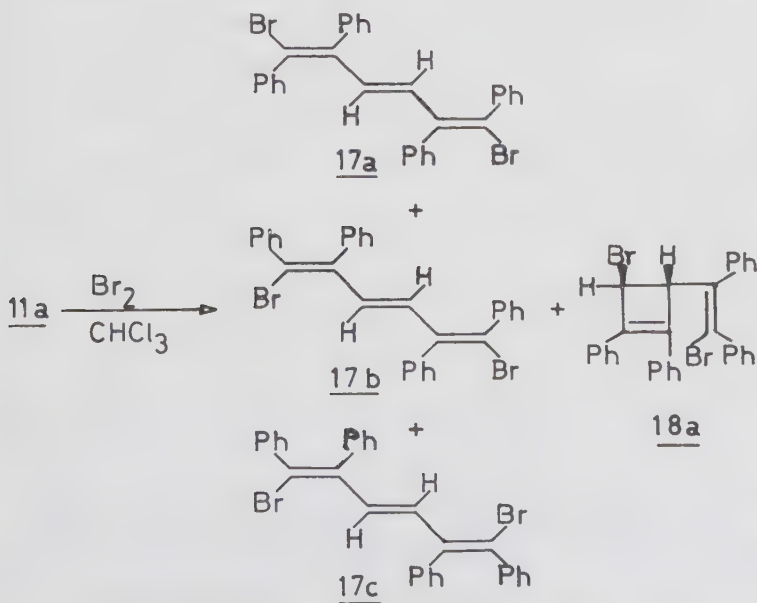


### I. 3. Umsetzung von 11a mit Halogenen und Protonensäuren

#### I. 3. 1. Experimentelles

##### I. 3. 1. 1. Umsetzung von 11a mit Brom <sup>25)</sup>

Versetzt man 11a in Chloroform bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Brom, so zeigt die spontane Entfärbung der zugetropften Brom-Lösung, daß eine rasche Reaktion mit dem Bicyclopropenyl vonstatten geht. Die chromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches deutet auf einen einheitlichen Reaktionsablauf hin. Fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril liefert jedoch vier isomere Produkte der Zusammensetzung  $C_6(C_6H_5)_4H_2Br_2$ .



Die eindeutige Zuordnung der Strukturen gelingt für die Hexatriene 17a - 17c, sowie für das Vinylcyclobuten 18a aufgrund der physikalischen Daten (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Physikalische Daten der Hexatriene 17a - 17c und des Vinylcyclobutens 18a

| Verb.      | Schmp<br>°C | IR(KBr)<br>cm <sup>-1</sup> | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ                            | UV (Dioxan)<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) |
|------------|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <u>17a</u> | 225-226     | 980 <sup>a)</sup>           | 3.08 (s, 2H)                                             | 339<br>(35800)                            |
| <u>17b</u> | 162-163     | 980 <sup>a)</sup>           | 3.35 (d, 1H)<br>3.80 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> =15,5 Hz | 336<br>(34500)                            |
| <u>17c</u> | 206-207     | 980 <sup>a)</sup>           | 4.02 (s, 2H)                                             | 336<br>(31000)                            |
| <u>18a</u> | 145-147     | -                           | 5.00 (d, 1H)<br>5.50 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> =1.1 Hz  | 303<br>(17800)                            |

a) trans-CH=CH-

Allein schon die PMR-Spektren der Verbindungen 17a - 17c deuten darauf hin, daß Hexatriene vorliegen. Die beiden nicht-phenylischen Protonen geben in allen drei Fällen

Anlaß zu Signalen in einem für Vinylprotonen charakteristischen Bereich.

Während die Spektren von 17a und 17c jeweils nur ein scharfes Singulett (2H) zeigen, registriert man für 17b zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten (15,5 Hz), die ihrer Größenordnung nach charakteristisch für trans-Vinylprotonen ist <sup>26,27)</sup>. Außerdem folgt daraus, daß in 17b die Phenylsubstituenten an den beiden endständigen Doppelbindungen einmal eine cis- und einmal eine trans-Position zueinander einnehmen müssen. Für 17a und 17c dagegen ist aufgrund des PMR-Befundes eine jeweils identische sterische Anordnung (trans, trans, bzw. cis, cis) in den entsprechenden Resten anzunehmen <sup>27)</sup>.

Daß es sich um Hexatriene der angegebenen Strukturen handelt, wird darüber hinaus durch die IR- und UV-Spektren gestützt. In allen drei Fällen sind starke Banden bei ca.  $980\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum zu beobachten, die charakteristisch für trans-ständige Vinylprotonen sind <sup>28,29)</sup>.

Die UV-Spektren von 17a - 17c weisen bezüglich Absorptionsmaxima und Extinktionen ebenfalls die für derartig substituierte Hexatriene erwarteten Werte auf <sup>27)</sup>.

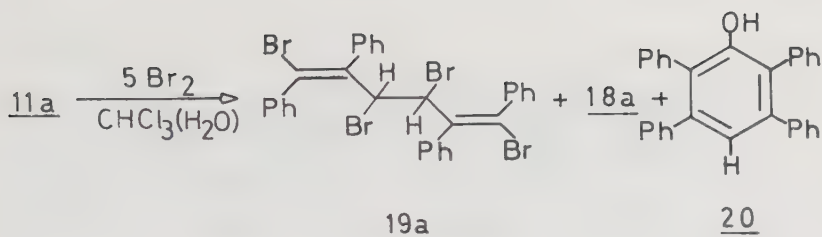
Die Zuordnung der all-trans-Konfiguration für die Verbindung 17a, die aufgrund der PMR- und IR-Daten nicht möglich ist, wurde unter Berücksichtigung der UV-Charakteristika getroffen. 17a zeigt von allen drei Hexatrienen die höchste Extinktion, was für eine ausschließliche trans-Stellung der vier Phenylsubstituenten spricht. In Übereinstimmung damit weist 17c (cis,cis-Stellung der Phenyle) den geringsten Wert

für die Extinktion auf.

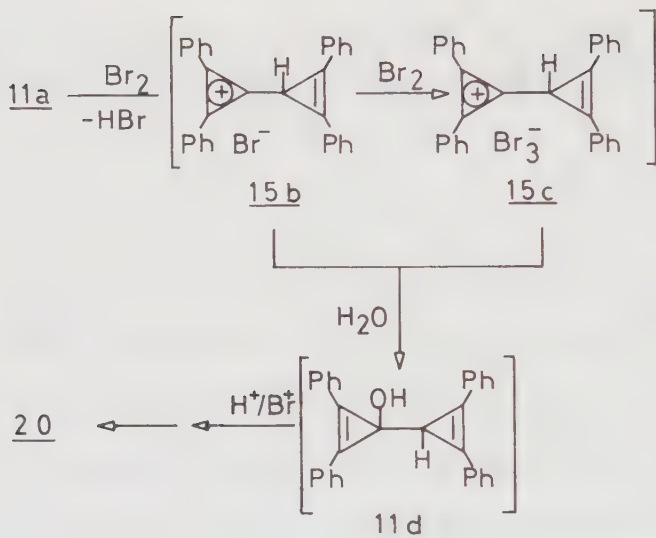
Die spektralen Daten von 18a weichen in jeder Beziehung deutlich von denen der Hexatriene 17a - 17c ab. Das PMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts für die allylischen Methinprotonen; das bei tieferem Feld (5.0  $\tau$ ) erscheinende Dublett sollte dem geminal zum Brom stehenden Proton zuzuordnen sein. Die Kopplungskonstante von 1,1 Hz deutet auf eine trans-Orientierung der beiden Protonen hin. <sup>30,31)</sup> Die sterische Anordnung der Substituenten in 18a wird im Zusammenhang mit mechanistischen Überlegungen in Kapitel II.3.2.1 nochmals eingehend diskutiert. Die UV-Daten von 18a sind mit der vorgeschlagenen Struktur konsistent. Es werden in etwa die nach Lage und Extinktion zu erwartenden Charakteristika zweier im wesentlichen unabhängiger cis-Stilbenchromophore (UV-Daten für cis-Stilben in Äthanol:  $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10500$ ) <sup>32)</sup> beobachtet.

Um zu untersuchen, ob ein größerer Überschuß an Halogen eine prinzipielle Veränderung im Reaktionsablauf bewirkt, wurde 11a mit 5 Äquivalenten Brom umgesetzt. Es ist denkbar, daß unter diesen Bedingungen die oxidierende Wirkung des Halogens mit zum Zuge kommt, oder eventuell auftretende kationische Zwischenstufen (mit  $\text{Br}^-$  als Gegenion) in Form von Perbromiden abgefangen werden.

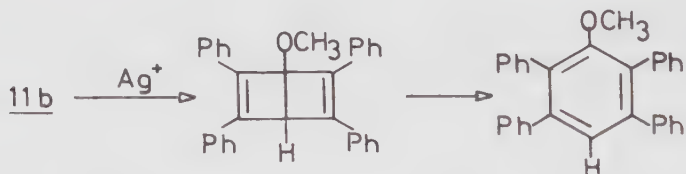
Führt man die Reaktion in Chloroform bei Raumtemperatur durch, so kann als Hauptprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{H}_2\text{Br}_4$  isoliert werden. Es handelt sich dabei um das Hexadien-(1,5) 19a. Neben dem bereits bekannten 18a entsteht noch in geringer Ausbeute (ca. 5%) das Phenol 20.



19a zeigt im PMR-Spektrum ein Singulett bei 5.18  $\tau$ , das nach Lage und Intensität den beiden Methinprotonen zugeordnet werden kann. Eine definitive Aussage zur sterischen Anordnung der Phenylsubstituenten kann nicht gemacht werden. Aufgrund der Tatsache, daß die beiden Methinprotonen als Singulett erscheinen (was für identische Vinylreste spricht), käme sowohl eine trans, trans- als auch eine cis, cis-Anordnung in Frage; thermodynamische Erwägungen favorisieren jedoch die all-trans-Form. Die Bildung von 18a sowie 19a, das als Folgeprodukt der Hexatriene 17a - 17c aufzufassen ist, spricht dafür, daß ein Bromüberschuß keinen prinzipiell verschiedenen Reaktionsablauf bewirkt; das Auftreten von 20 kann allerdings nur durch eine dehydrierende Wirkung des Broms erklärt werden:



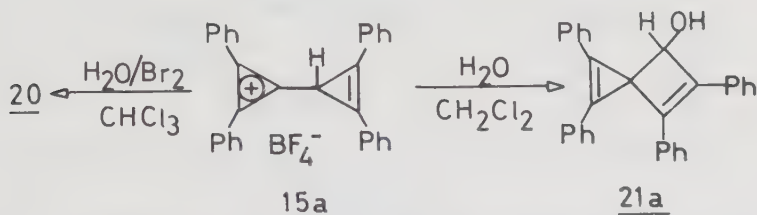
Der Reaktionsteilschritt  $\underline{11d} \rightarrow \underline{20}$  könnte nach dem Muster der  $Ag^+$ -katalysierten Umlagerung des Bicyclopropenyls  $\underline{11b}$  ablaufen <sup>21)</sup>,



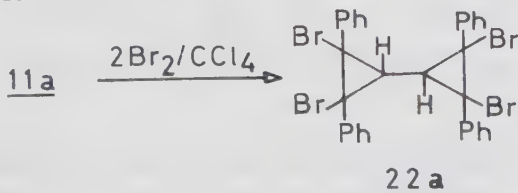
wobei die katalytische Rolle des Silberions von  $H^+$  bzw.  $Br^+$  übernommen werden kann.

$\underline{11d}$  kann sich sowohl aus dem als Primärprodukt angenommenen Kation  $\underline{15b}$  als auch aus dem Perbromid  $\underline{15c}$  unter Einwirkung der im Chloroform vorhandenen Wasserspuren bilden.

Der oben formulierte Mechanismus kann, wie ein Kontrollversuch zeigt, als durchaus realistisch angesehen werden: Versetzt man das Kation 15a in feuchtem Chloroform mit einer Spur Brom, so bildet sich ebenfalls bei Raumtemperatur das Phenol 20. Ohne Bromzusatz und bei leichtem Erwärmen endet die Umlagerungssequenz dagegen auf der Stufe der Spiroverbindung 21a <sup>33)</sup>.



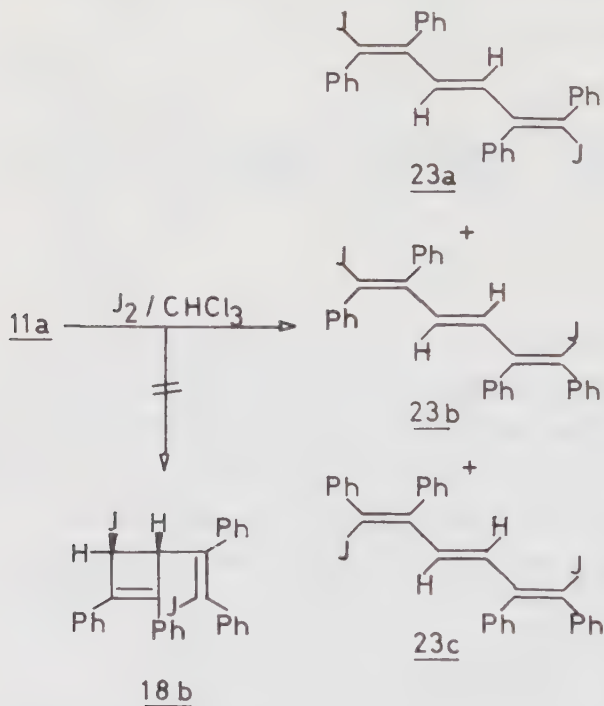
Erfolgt die Bromierung von 11a in Tetrachlorkohlenstoff, so addiert das Bicyclopropenyl unter Gerüsterhaltung zwei Äquivalente Halogen. Die Struktur des äußerst schwerlöslichen, hochschmelzenden Produkts wird durch das Massenspektrum bewiesen. Neben dem Molpeak sind Linien vorhanden, die 11a und dem Diphenylcyclopropenyl-Kation zuzuordnen sind.



In geringer Ausbeute entstehen bei dieser Reaktion auch die Hexatriene 17a - 17c sowie das Vinylcyclobuten 18a.

### I. 3.1.2. Umsetzung von 11a mit Jod

Führt man die Jodierung von 11a unter den gleichen Bedingungen durch wie die Bromierung, so gelangt man auch hier zu einem Gemisch isomerer  $\alpha,\omega$ -Dihalogenhexatriene.



Das der Verbindung 18a entsprechende Vinylcyclobuten 18b tritt dagegen nicht auf.

Von den  $\alpha,\omega$ -Dijodhexatrienen wurde nur 23b (Analogverbindung zu 17b) in Substanz isoliert und voll charakterisiert.

Die Strukturen der Verbindungen 23a und 23c können jedoch aufgrund eines Vergleichs mit den relevanten PMR-Signalen der entsprechenden Dibromhexatriene (17a bzw. 17c) ebenfalls als gesichert gelten.

Tabelle 2: Physikalische Daten von 23b

| Schmp.<br>°C | IR (KBr)<br>cm <sup>-1</sup> | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ                             | UV (Dioxan)<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 164          | 970 <sup>a)</sup>            | 3.55 (d, 1H)<br>3.99 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> = 15.0 Hz | 334<br>(25600)                            |

a) trans -CH=CH-

Bei der Jodierung in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel tritt ein signifikanter Unterschied in der Produktverteilung auf. Als Hauptprodukt entsteht in ca. 50 %iger Ausbeute eine Verbindung, die im IR-Spektrum eine für die diphenylsubstituierte Cyclopropendoppelbindung charakteristische Bande bei ca. 1800 cm<sup>-1</sup> aufweist <sup>34)</sup> und beim Behandeln mit Zink-Staub in siedendem Äthanol wieder das Bicyclopropenyl 11a liefert. Es muß sich demnach um das Dijodcyclopropyl-cyclopropen 24 handeln:

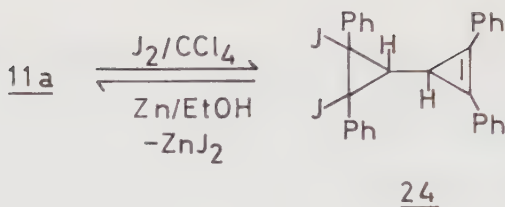
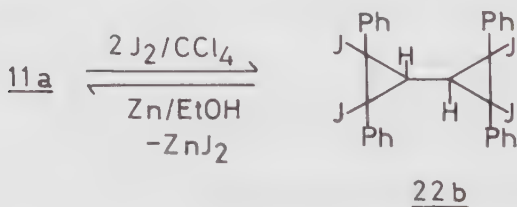


Tabelle 3: Physikalische Daten von 24

| Schmp.<br>°C | IR (KBr)<br>cm <sup>-1</sup> | PMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )<br>τ                | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) |
|--------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 122 - 124    | 1800 <sup>a)</sup>           | 7.48 (d, 1H)<br>8.38 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> = 8.0 Hz | 318<br>(26700)                                                      |

a) C=C Cyclopropen

Als Nebenprodukte treten bei dieser Reaktion die isomeren Hexatriene 23a - 23c, sowie das Tetrajodaddukt 22b auf, das sich genau wie 24 mit Zink in 11a überführen läßt.



### I. 3.1.3. Umsetzung von 11a mit Chlor

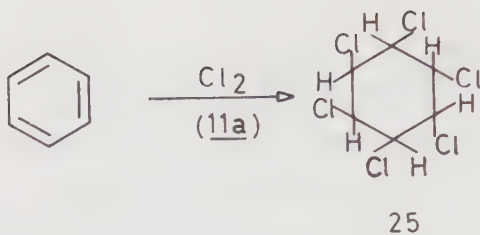
Aus der Reaktion von 11a mit Brom bzw. Jod resultieren in guter Gesamtausbeute (60 - 75 %) Gemische definierter Halogenaddukte  $C_6(C_6H_5)_4H_2X_2$  und  $C_6(C_6H_5)_4H_2X_4$  ( $X = Br, J$ ). Dabei treten Unterschiede in der Produktverteilung (Ring-erhalt/Ringöffnung) auf, wenn man von Brom zu Jod übergeht, oder bei gegebenem Halogen das Lösungsmittel variiert.

Es sollte nun geprüft werden, ob auch die Umsetzung von 11a mit dem reaktiveren Chlor einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechende Reaktion mit Brom bzw. Jod nimmt.

Leitet man in eine benzolische Lösung von 11a bei Raumtemperatur und Tageslicht Chlor im Überschuß ein, so kann ein farbloser kristalliner Stoff in einer derartig großen Menge isoliert werden, die ausschließt, daß es sich dabei nur um ein Chloraddukt von 11a handelt.

Die Substanz muß somit durch einen Angriff des Halogens auf das Solvens entstanden sein.

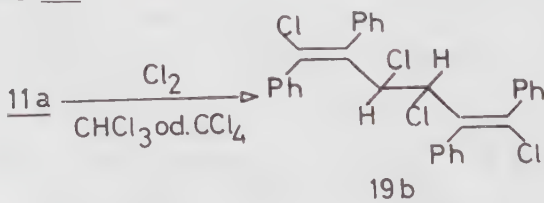
Die physikalischen Daten sowie der charakteristische Geruch weisen das Produkt eindeutig als Stereoisomerengemisch des Hexachlorcyclohexans aus, das sich aus Chlor und Benzol unter Initiierung durch 11a gebildet hat. Ein definierbares Reaktionsprodukt aus 11a und Chlor wird dagegen nicht beobachtet; neben 25 entstehen ausschließlich polymere Produkte.



Die üblicherweise zum Gemisch 25 führende Reaktion verläuft bekanntlich nur unter dem Einfluß von UV-Licht oder in Gegenwart von Radikalstartern <sup>35)</sup>.

Offensichtlich ist also auch 11a in der Lage, Chlormoleküle homolytisch zu spalten und somit als Initiator zu wirken. Wie aus dem Schmelzpunkt des Gemisches ersichtlich ist, stellt nicht das als Insekticid wertvolle  $\gamma$ -Isomere <sup>36)</sup>, sondern das  $\alpha$ -Isomere den Hauptanteil dar.

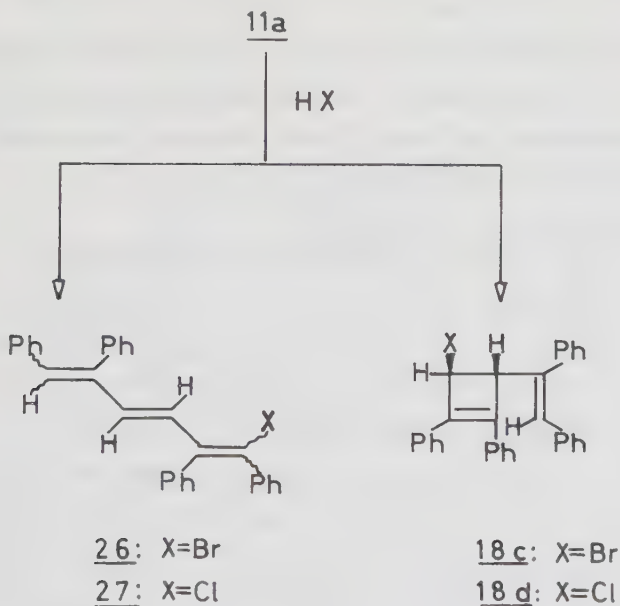
Führt man dagegen die Umsetzung von 11a mit überschüssigem Chlor in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durch, so entsteht neben polymerem Material in geringer Ausbeute die dem Tetrabromaddukt 19a analoge Verbindung 19b:



Die Struktursicherung des Tetrachlorhexadiens 19b gelingt über die Elementaranalyse und die PMR-Daten ( $\tau = 5.38$ , s, 2H). Daß es sich bei 19a und 19b eindeutig um Analogverbindungen handelt, ergibt sich aus der großen Ähnlichkeit der IR-Spektren.

#### I. 3.1.4. Umsetzung von 11a mit Halogenwasserstoffen

Leitet man in eine Lösung von 11a in Methylenchlorid, Chloroform oder Benzol bei Raumtemperatur  $HX$  ( $X=Br, Cl$ ) ein, so bildet sich in allen Fällen ein Gemisch isomerer  $\alpha$ -Halogenhexatriene neben einem Vinylcyclobuten.



Die Hexatriengemische 26 und 27 lassen sich durch das Auftreten von vinyllischen Signalen im PMR-Spektrum, sowie durch eine trans-H-Bande im IR-Spektrum als solche identifizieren. Außerdem besitzen die IR-Spektren der Stereoisomerengemische von 26 und 27 große Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum eines Gemisches der entsprechend strukturierten  $\alpha, \omega$ -Dibromhexatriene.

Auf eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation wurde im Gegensatz zu letzteren jedoch verzichtet. Lediglich die dem Dibromhexatrien 17b analogen Isomeren 26b und 27b fielen aus Acetonitril manchmal in reiner Form an. Die Zuordnung der Strukturen kann aufgrund der fast identischen IR-Spektren der Verbindungen 26b, 27b und 17b getroffen werden.

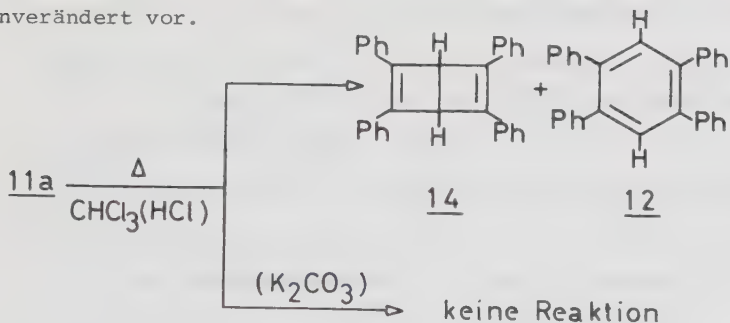
Die Vinylcyclobutene 18c und 18d sind allein schon durch die PMR-Daten mit Sicherheit als Analogverbindungen zu 18a gekennzeichnet, entstehen jedoch in einer wesentlich höheren Ausbeute (vgl. experimenteller Teil).

Tabelle 4: Physikalische Daten der Vinylcyclobutene 18c und 18d

| Verb.      | Schmp.<br>°C | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ                                           | UV (Dioxan)<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) |
|------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <u>18c</u> | 123-124      | 3.42 (s, 1H)<br>4.98 (d, 1H)<br>5.61 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> =1.0 Hz | 295<br>(18800)                            |
| <u>18d</u> | 118-120      | 3.42 (s, 1H)<br>5.07 (d, 1H)<br>5.75 (d, 1H)<br>J <sub>HH</sub> =1.0 Hz | 290<br>(20200)                            |

Ein völlig anderer Reaktionsablauf ist jedoch zu beobachten, wenn man auf 11a Chlorwasserstoff in geringer Konzentration und bei erhöhter Temperatur einwirken läßt.

Realisiert man diese Bedingungen, indem man 11a in siedendem Chloroform erhitzt, so tritt eine Umlagerung in das Benzol 12 ein; als Zwischenprodukt wird dabei das Dewarbenzol 14 (PMR-spektroskopisch nachgewiesen) durchlaufen. Verwendet man dagegen Chloroform mit Kaliumcarbonat als Bodenkörper, so liegt 11a auch nach tagelangem Kochen noch unverändert vor.



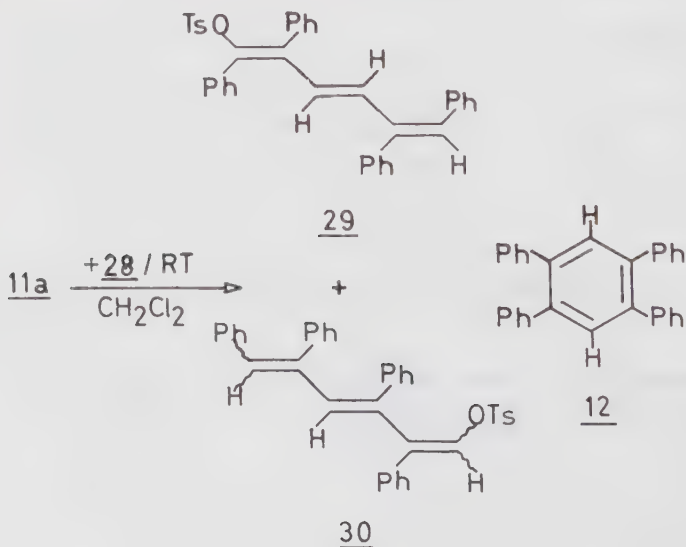
Während überschüssiger Chlorwasserstoff mit 11a also Addukte  $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{H}_3\text{Cl}$  bildet, tritt in niedriger Konzentration und bei erhöhter Temperatur seine katalytische Wirkung in den Vordergrund. Wie thermische Versuche mit den Addukten  $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{H}_3\text{Cl}$  (vgl. S. 50, 61) zeigen, sind diese als Vorläufer von 14 bzw. 12 auszuschließen. Das Auftreten von 14 und 12 kann also nicht durch die primäre Bildung der Addukte  $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{H}_3\text{Cl}$  mit nachfolgender  $\text{HCl}$ -Eliminierung erklärt werden.

Für den andersartigen Reaktionsablauf muß also die geringe Säure- und somit auch Gegenionkonzentration verantwortlich sein.

I. 3.1.5. Umsetzung von 11a mit p-Toluolsulfonsäure (28)

Wirken Halogenwasserstoffsäuren HX (X = Br, Cl) auf 11a in äquimolarer Menge oder im Überschuß ein, so entstehen Addukte der Zusammensetzung  $C_6(C_6H_5)_4H_3X$ ; katalytische Mengen HX bewirken dagegen eine Isomerisierung von 11a. Eine Isomerisierung sollte auch dann eintreten, wenn man 11a äquimolar mit einer Säure umsetzt, die ein nur schwach nukleophiles Anion besitzt. Diese Voraussetzung erfüllt z.B. die p-Toluolsulfonsäure (28).

Läßt man ein 1:1-Gemisch aus 11a und 28 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur stehen, so kann man nach einer Reaktionsdauer von ca. 20 Stunden auch tatsächlich ein Isomeres von 11a, nämlich das Benzol 12, PMR-spektroskopisch als Hauptprodukt nachweisen. Zu jeweils ca. 20 % sind die Hexatriene 29 und 30 im Reaktionsgemisch vertreten.



29 und 30 können aufgrund der spektroskopischen Daten als Hexatriene erkannt werden.

Das PMR-Spektrum von 29 weist im Vinylbereich 2 Singulett bei  $\tau = 3.62$  (1H) und  $\tau = 3.83$  (2H) auf; ein weiteres Singulett bei  $\tau = 7.67$  (3H) ist den Protonen der Methylgruppe des Tosylrestes zuzuordnen; 30 zeigt ebenfalls dieses Singulett, sowie Singulett bei  $\tau = 3.43$ , 3.58 und 3.68 für 3 Vinylprotonen. In den IR-Spektren von 29 und 30 treten starke Banden im "fingerprint"-Bereich auf, die auf das Vorliegen einer  $\text{OSO}_2$ -Gruppe hinweisen <sup>37)</sup>. 29 zeigt außerdem noch eine Bande bei ca.  $980 \text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für trans-ständige Vinylprotonen ist <sup>28,29)</sup>.

Über die sterische Anordnung der Substituenten in den beiden endständigen Vinylresten von 30 läßt sich aufgrund der PMR- und IR-Daten keine Aussage machen. Die trans-Konfiguration an der zentralen Doppelbindung ergibt sich aus dem Bildungsmechanismus von 30 (s. Schema X).

Wie die Bildung des Benzols 12 als Hauptprodukt zeigt, liegen bei der Umsetzung von 11a mit 28 ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der  $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung von 11a zu Dewarbenzolen bzw. Benzolen <sup>16,20-23)</sup>. Hier ist jedoch die Möglichkeit, auftretende kationische Zwischenstufen durch das Gegenion ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) abzufangen, offenbar überhaupt nicht mehr gegeben.

### I. 3.2. Mechanistische Deutung der experimentellen Befunde

Wie aus dem experimentellen Material zur Umsetzung des Bicyclopropenylsystems 11a mit Halogenen und Protonensäuren hervorgeht, sind formal 3 verschiedene Reaktionstypen zu unterscheiden:

- Addition von  $X_2$  bzw.  $HX$  an 11a unter Gerüstumlagerung
- Addition von  $X_2$  bzw.  $HX$  an 11a unter Erhalt des Ringgerüsts
- Umlagerung von 11a zu Valenzisomeren unter Protonenkatalyse.

Im Folgenden sollen nun mechanistische Alternativen diskutiert werden, die eine Erklärung für diese unterschiedlichen Produktverteilungen liefern.

#### I. 3.2.1. Gerüstumlagerung des Tetraphenylbicyclopropenyls 11a zu Vinylcyclobutenen und Hexatrienen

##### I. 3.2.1.1. Unter dem Einfluß von Halogenen

Als erster Modellfall in dieser Versuchsreihe wurde die Bromierung von 11a in Chloroform bei Raumtemperatur untersucht <sup>25)</sup>. Die mutmaßliche Genese der dabei auftretenden Produkte 17a - 17c und 18a ist aus Schema III ersichtlich. Durch den elektrophilen Angriff des Broms auf die Doppelbindung einer Cyclopropeneinheit in 11a wird das Cyclopropylkation 31a erzeugt, das durch eine disrotatorische Ringöffnung in das Allyl-Kation 32a übergeht <sup>38-42)</sup>.

Eine schnelle und irreversible Ringerweiterung vom bekannten Typ Cyclopropenylcarbinyl-Kation  $\rightarrow$  Cyclobutenyl-Kation <sup>17,34)</sup> führt dann zu 33a als dem möglichen Verzweigungspunkt des Reaktionsgeschehens. 33a kann nun in 1- oder 3-Position durch Bromid abgefangen werden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist jedoch nur 18a, nicht dagegen 34a\*, nachzuweisen bzw. zu isolieren. Das Hauptprodukt der Bromierung stellt das Stereoisomerenmisch der  $\alpha,\omega$ -Dibromhexatriene dar. Diese leiten sich rein topologisch vom nicht beobachteten Vinylcyclobuten 34a ab.

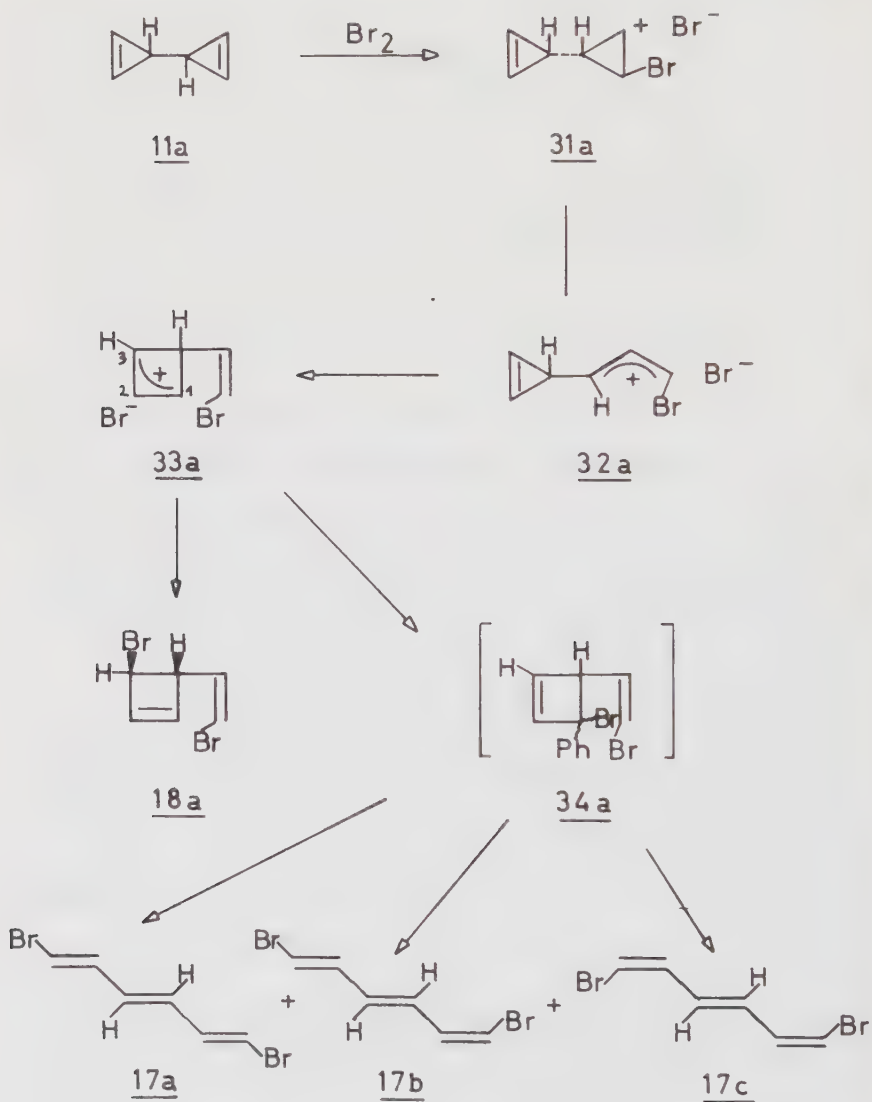
Die Tatsache, daß 34a nicht auftritt, erscheint zunächst einmal überraschend, da aufgrund der höheren positiven Ladungsdichte an der 1-Position (ladungsstabilisierender Phenylrest) der Angriff des Bromids bevorzugt an dieser Stelle erfolgen sollte <sup>34)</sup>. Somit wäre zumindest bei einem kinetisch kontrollierten Reaktionsablauf ein Vinylcyclobuten vom Typ 34a zu erwarten.

Man gelangt aber zu einem befriedigenden Verständnis der beobachteten Produktverteilung, wenn man das in Schema IV entwickelte Konzept zugrunde legt.

---

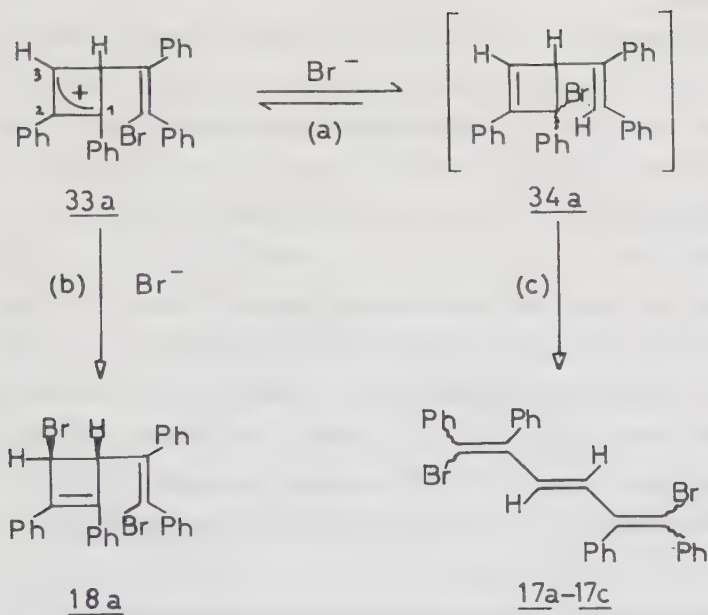
\*34a kann in zwei stereoisomeren Formen auftreten.

Schema III



unbez. Positionen sind  
phenylsubst.

Schema IV



Man kann davon ausgehen, daß zunächst einmal überwiegend (oder ausschließlich) 34a gebildet wird. Die beiden möglichen stereoisomeren Formen von 34a liefern dann durch eine konrotatorische Ringöffnung <sup>38)</sup> (c), die schon bei Raumtemperatur erfolgt, die Hexatriene 17b und 17c; das in geringer Ausbeute entstehende 17a leitet sich dann wahrscheinlich aus 17b durch eine unter dem Einfluß von Brom verlaufende cis-trans-Isomerisierung <sup>43)</sup> einer Doppelbindung ab. Wird primär nur 34a gebildet, so ist das

Auftreten des thermodynamisch stabileren 18a (Konjugation zwischen den beiden Phenylresten) über die Wege (a) / (b) zu erklären.

Erfolgt der Angriff von  $\text{Br}^-$  jedoch sowohl auf die 1- als auch auf die 3-Position von 33a und zwar nach Maßgabe der relativen positiven Ladungsdichten beider Zentren und findet die Umlagerung (a/b) nicht statt, so spiegelt das Ausbeuteverhältnis von 18a zu 17a - 17c direkt die Konkurrenzsituation der 1- bzw. 3-Position wider. Nimmt man an, daß die Ringöffnung von 34a mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie als die eventuell mögliche Umlagerung zu 18a verläuft, bewirkt dies einen stetigen Entzug von 34a aus dem Gemisch, was einem kinetisch kontrollierten Reaktionsablauf entspricht; in diesem Fall sollten tatsächlich die Hexatriene 17a - 17c als Hauptprodukte entstehen.

Als Voraussetzung für einen mechanistischen Ablauf nach diesem Muster muß allerdings eine bereits bei Raumtemperatur eintretende Ringöffnung von 34a angenommen werden. Dies erscheint als durchaus vernünftig, wie anhand mehrerer Literaturbeispiele gezeigt werden kann; so bewirken zur Konjugation befähigte Substituenten an der 3- und 4-Position des Cyclobutensystems eine deutliche Absenkung der Aktivierungsenergie der Ringöffnung <sup>34,44-47</sup>).

Zumindest bei tieferer Temperatur sollte 34a jedoch eine zum spektroskopischen Nachweis ausreichende Stabilität besitzen.

Führt man die Bromierung von 11a bei  $-30^{\circ}\text{C}$  durch, und untersucht eine Probe des Reaktionsgemisches bei der gleichen Temperatur PMR-spektroskopisch, so ist tatsächlich ein Dublett ( $J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$ ) bei  $\tau = 5.25$  in schwacher Intensität zu beobachten, das dem Methinproton einer der beiden stereoisomeren Formen (wahrscheinlich derjenigen, die zum Hexatrien 17b öffnet) von 34a zugeordnet werden kann; neben dem Dublett bei  $5.25\tau$  treten auch schon (bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) die für die Hexatriene 17a - 17c sowie das Vinylcyclobuten 18a charakteristische Signale auf; falls 17a - 17c tatsächlich Folgeprodukte von 34a darstellen, so bedeutet dies, daß bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine teilweise Ringöffnung von 34a eintritt. Die bei der Bromierung von 11a in Chloroform resultierende Produktverteilung kann also durch den in Schema III und IV vorgeschlagenen Mechanismus, der ausschließlich ionischer Natur ist, befriedigend erklärt werden. Eine Überlagerung durch einen radikalischen Mechanismus kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Zumindest die Bildung der Hexatriene ließe sich auch auf diese Weise (vgl.S.39) interpretieren.

Kontrollversuche (s. experimenteller Teil), bei denen die Bromierung von 11a in Chloroform in Gegenwart von Inhibitoren durchgeführt wurde, ergaben jedoch keine wesentlich veränderte Produktverteilung.

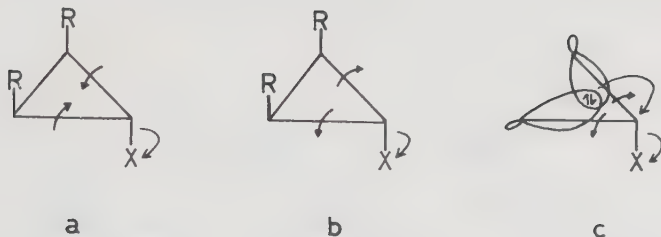
Daher ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von 11a mit Brom in Chloroform ein ionischer Mechanismus dominiert.

#### Zur Stereochemie des Vinylcyclobutens 18a

Die für 18a formulierte sterische Anordnung der Substituenten ergibt sich aufgrund der folgenden Überlegungen:

- Der Eintritt vom Bromid in die 1-Position vom 33a sollte stereospezifisch in trans-Stellung zum sperrigen Vinylrest erfolgen; daß dies tatsächlich in der erwarteten Weise geschieht, wird aus der Kopplungskonstanten ( $J_{HH} = 1.1 \text{ Hz}$ ) der beiden vicinalen Methinprotonen deutlich. Ein Wert in dieser Größenordnung ist charakteristisch für trans-3,4-disubstituierte Cyclobutene <sup>30,31</sup>).
- Für die cis-Stellung der beiden Phenylsubstituenten im Vinylrest können mehrere Argumente angeführt werden:
  - 1) Das UV-Spektrum von 18a zeigt in etwa die nach Lage und Intensität zu erwartenden Charakteristika zweier unabhängiger cis-Stilbenchromophore <sup>32</sup>).
  - 2) Für Cyclopropyl-Kationen existieren prinzipiell 2 Möglichkeiten (Schema V; a,b) der disrotatorischen Ringöffnung. Nach Woodward-Hoffmann-DePuy erfolgt die konzertiert mit dem Austritt einer nukleofugen Gruppe X verlaufende Disrotation in der Weise (b), daß dabei der Austritt des Nukleofugs in einer Art interner  $S_N2$ -Reaktion (c) unterstützt wird <sup>38,40,48</sup>).

Schema V

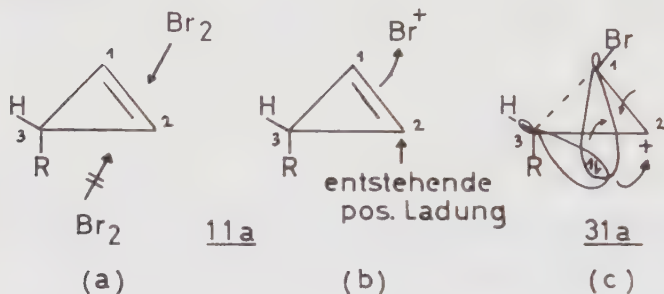


Diese theoretische Voraussage konnte experimentell anhand mehrerer Beispiele bestätigt werden <sup>39,41,50,51</sup>).

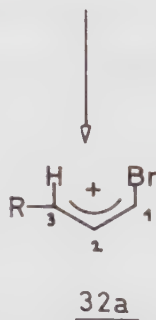
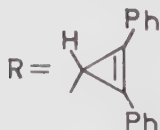
Für das Cyclopropyl-Kation 31a können nun, sofern der Brom-Angriff und die Ringöffnung ebenfalls konzertiert erfolgen, ähnliche Überlegungen angestellt werden (Schema VI a-c): Der Angriff von Brom auf die Doppelbindung einer Cyclopropeneinheit in 11a sollte aufgrund sterischer Erwägungen anti bezüglich des zweiten Ringes verlaufen (a); daraus ergibt sich eine cis-Stellung vom Brom zum Brückenkopfproton. Konzertiert mit dem Brom-Angriff erfolgt nun die disrotatorische Ringöffnung des resultierenden Cyclopropyl-Kations. Dies geschieht in der Weise (c), daß die am C-2 entstehende positive Ladung (b) von den Elektronen der sich öffnenden  $\sigma$ -Bindung stabilisiert werden kann. Faßt man das  $\pi$ -Elektronenpaar als Nukleofug auf, so kann der Vorgang auch als  $S_N2i$ -Reaktion angesehen werden, womit die Parallele zu dem in

Schema V skizzierten Ablauf hergestellt wäre. Wie leicht ersichtlich ist, stellt die in (c) angenommene Disrotation auch die sterisch günstigere Variante dar.

Schema VI

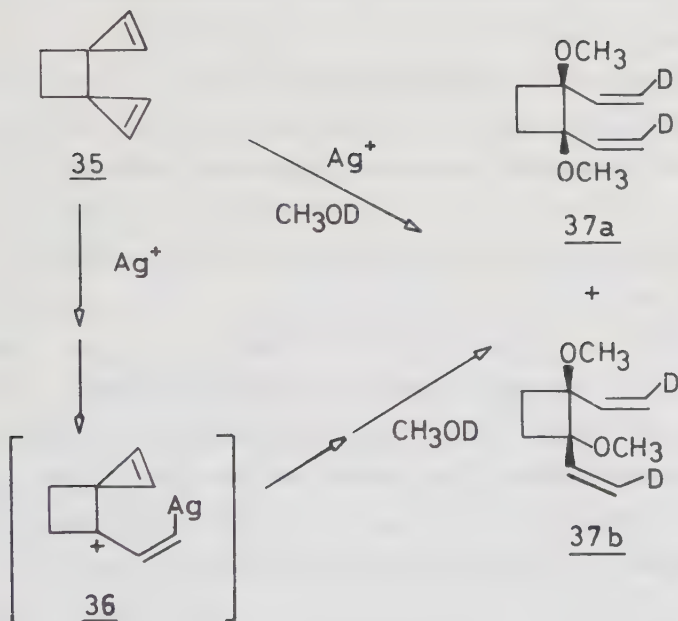


Positionen 1 und 2  
sind phenylsubst.



3) Die von uns vorgeschlagene Stereochemie wurde kürzlich von holländischen Autoren an einem analogen Beispiel (Schema VII) bestätigt <sup>51)</sup>.

Schema VII



Wie leicht zu erkennen ist, entspricht dem Übergang 35  $\rightarrow$  36, der die sterische Anordnung im Vinylrest bestimmt, genau den bei der Bromierung von 11a ablaufenden Teilreaktionen 11a  $\rightarrow$  31a + 32a (vgl. Schema III, S. 30).

4) Das sich vom Vinylcyclobuten 34a ableitende Hexatrien 17c weist an beiden endständigen Doppelbindungen eine cis-Stellung der Phenylreste auf; daraus folgt, daß die entsprechende Konfiguration auch für den Vinylrest in 34a (und 18a) vorliegen muß.

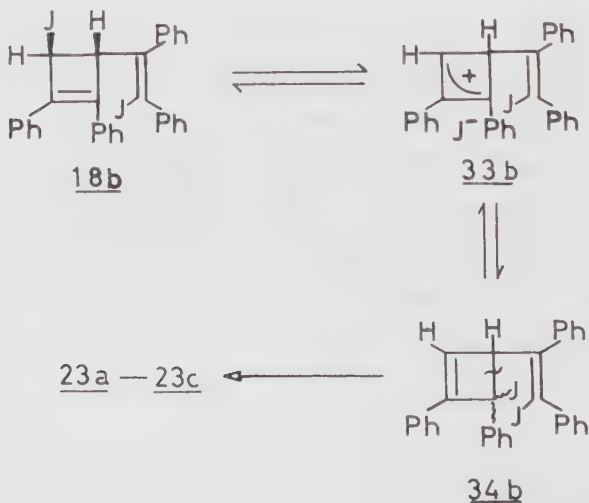
Diese Überlegung ist allerdings nur dann zutreffend, wenn man die Möglichkeit einer nachträglichen trans-cis-Iso-  
merisierung ausschließt.

Die Bildung der  $\alpha,\omega$ -Dijodhexatriene 23a - 23c bei der Jodierung von 11a in Chloroform dürfte ebenfalls nach dem Muster der in Schema III formulierten ionischen Variante verlaufen. Bemerkenswerterweise tritt jedoch das dem Bromvinylcyclobuten 18a analoge Jodprodukt 18b nie in beobachtbarer Menge auf.

Dieser Befund ließe sich folgendermaßen deuten:

Bedingt durch die geringe Bindungsenergie der allylischen C-J-Bindung sollte 18b verglichen mit 18a wesentlich leichter das entsprechende Kation (33b) liefern und sich so mit dem bei Raumtemperatur spontan öffnenden Vinylcyclobuten 34b ins Gleichgewicht setzen. Schema VIII illustriert diesen Sachverhalt.

#### Schema VIII

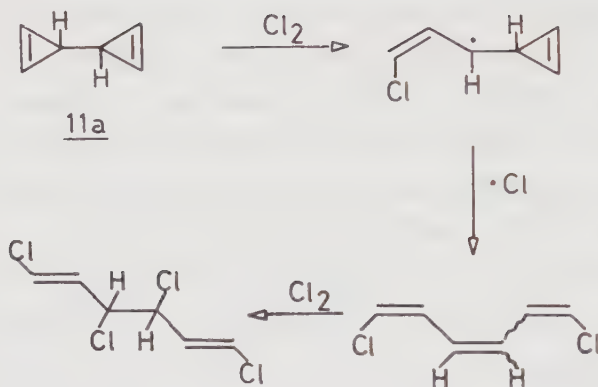


Aus der Umsetzung von 11a mit überschüssigem Chlor in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel entsteht in geringer Ausbeute neben polymerem Material mit dem Tetrachlorhexadien 19b (Folgeprodukt von  $\alpha,\omega$ -Dichlorhexatrien) eine Verbindung, deren Herkunft formal ebenfalls über einen ionischen Mechanismus (analog Schema III) zu erklären ist.

Von den mit 11a umgesetzten Halogenen ist das Chlor als reaktivstes und am ehesten zu Radikalreaktionen neigendes Agens einzustufen.

Die Tatsache, daß bei der Reaktion von 11a mit Chlor kein Vinylcyclobuten (dessen Bildung am besten über einen ionischen Mechanismus erklärt werden kann) auftritt und ein hoher Polymeranteil zu verzeichnen ist, legt die Bildung von 19b durch einen radikalischen Alternativmechanismus nahe. Für ein Radikal könnte (genau wie für ein Elektrophil <sup>52)</sup>) sowohl ein Angriff am  $\pi$ -System als auch an der gespannten  $\sigma$ -Bindung diskutiert werden. Da jedoch die Reaktion an der  $\pi$ -Bindung ein Cyclopropyl-Radikal ergeben würde<sup>38,53-59)</sup>, das bei Raumtemperatur nicht öffnen und damit zu Produkten mit intaktem Ringgerüst führen sollte <sup>52)</sup>, erscheint im vorliegenden Fall ein Angriff auf die  $\sigma$ -Bindung naheliegend (Schema IX).

Schema IX



unbez. Positionen sind phenylsubst.

I. 3.2.1.2. Unter dem Einfluß von Protonensäuren

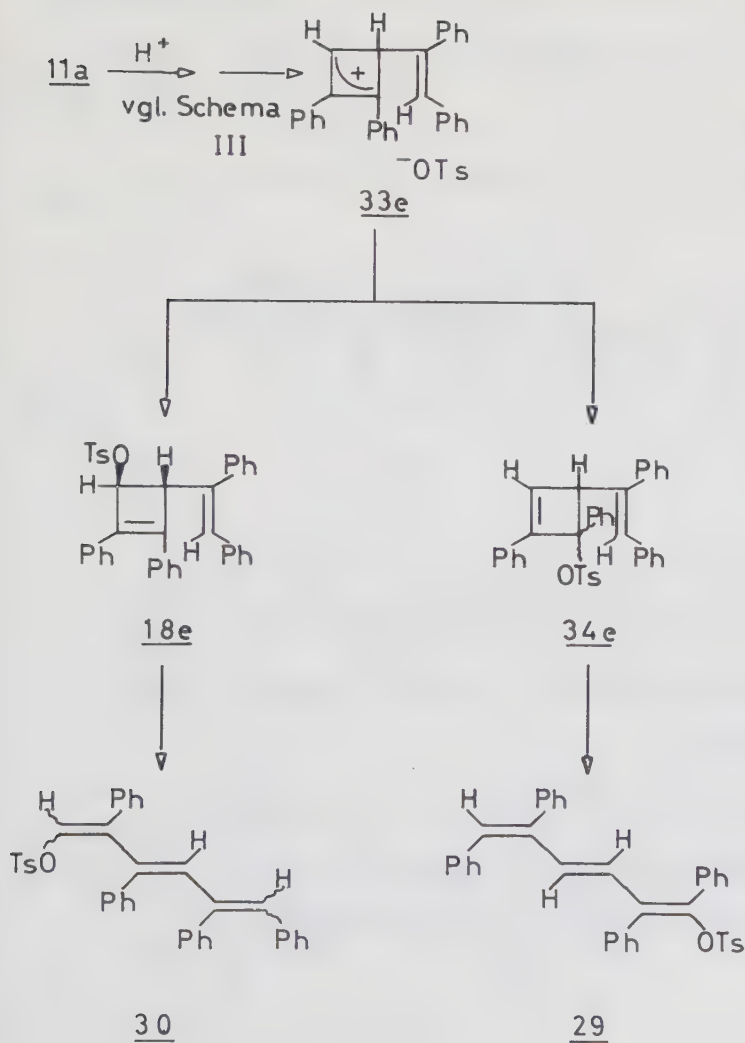
Der mechanistische Ablauf der Reaktion von **11a** mit  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) im Überschuß entspricht der in Schema III skizzierten ionischen Variante. Dies wird durch die in relativ hoher Ausbeute (ca. 40-45%) auftretenden Vinylcyclobutene **18c** und **18d** deutlich.

Dieser Befund ist zumindest für Chlorwasserstoff, der ~~ja nicht~~ zur radikalischen Reaktion an Doppelbindungen befähigt ist, zu erwarten. Für Bromwasserstoff sind prinzipiell beide Mechanismen zu diskutieren, das Auftreten von **18c** deutet aber auf einen überwiegend ionischen Verlauf hin.

Aus der Umsetzung von **11a** mit p-Toluolsulfonsäure entstehen neben dem Benzol **12** die Hexatriene **29** und **30**,

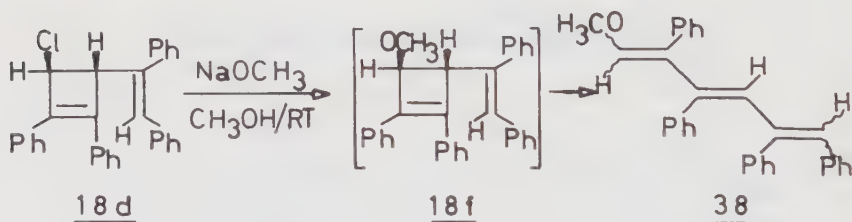
die sich wahrscheinlich von den Vinylcyclobutenen 18e und 34e ableiten. Schema X verdeutlicht dies.

Schema X



Der Tosylatrest bewirkt also offensichtlich die leicht verlaufende Ringöffnung des Vinylcyclobutens 18e; 34e ist durch den in 3-Position befindlichen Phenylrest ohnehin zur Ringöffnung prädestiniert <sup>45)</sup>.

Als Hinweis für einen in diesem Sinne verlaufenden Mechanismus kann folgender experimenteller Befund gewertet werden: Läßt man auf das Vinylcyclobuten 18d Na-Methylat in Methanol einwirken, so resultiert als Reaktionsprodukt ein  $\alpha$ -Methoxyhexatrien 38, das nur über das Methoxyvinylcyclobuten 18f entstanden sein kann.



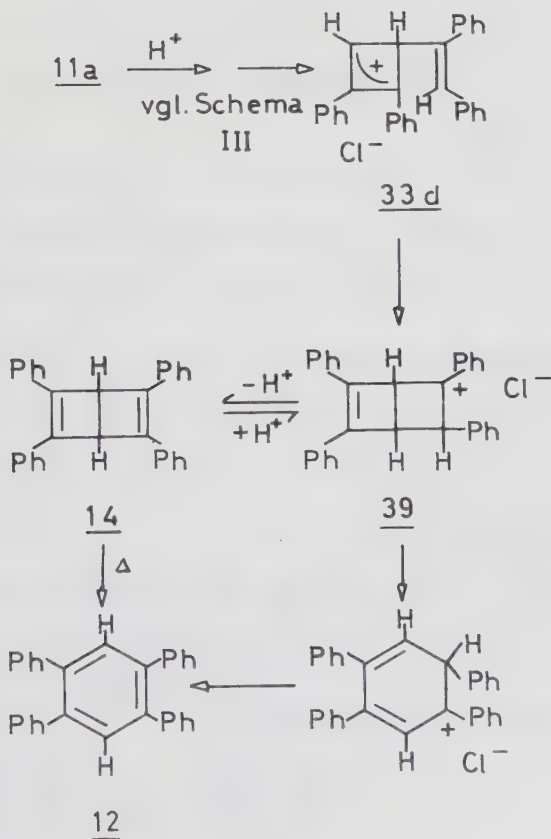
Die Struktur von 38 ergibt sich aus den PMR-Daten. Im Vinylbereich des Spektrums finden sich Singulettts bei  $\tau = 3.70$  (1H), 3.85 (1H) und 4.05 (1H); bei  $\tau = 6.53$  erscheint ein Singulett dreifacher Intensität für die Protonen der Methoxygruppe.

Wenn man annimmt, daß der Methoxy- bzw. Tosylatrest in der 3-Position des Cyclobutenrings in vergleichbarer Weise die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung vermindern, so kann 18e durchaus als Vorläufer von 30 angesehen werden.

I. 3.2.2. Valenzisomerisierung von 11a unter Protonen-  
katalyse

Wirken nur Spuren von Chlorwasserstoff (nicht neutralisiertes Chloroform) bei erhöhter Temperatur auf 11a ein, so findet eine Isomerisierung zum Dewarbenzol 14 und Benzol 12 statt (Schema XI).

Schema XI



Die zur Bildung von 33d führende Umlagerung verläuft analog wie bei der Anwesenheit äquimolarer oder überschüssiger Mengen an  $\text{Br}^+$  bzw.  $\text{H}^+$ . Durch die äußerst geringe Konzentration an externem Nukleophil tritt dann aber eine intramolekulare Reaktion in den Vordergrund, die durch den Angriff der Doppelbindung des Vinylrestes auf das Cyclobutenyl-Kation zur Bildung von 39 führt. Hieraus entstehen dann unter Protonenabspaltung das Dewarbenzol 14 und das Benzol 12.

Der Ringschluß zum Kation 39 erfolgt ausschließlich in 3-Position, was einer mit den Reaktionsbedingungen (ca.  $80^\circ\text{C}$ , 20 Stunden) übereinstimmenden thermodynamischen Kontrolle entspricht.

Die Bildung des Benzols 12 wird ebenfalls (wenn auch nicht ausschließlich) beobachtet, wenn man 11a mit äquimolaren Mengen p-Toluolsulfonsäure bei Raumtemperatur reagieren läßt.

Entsprechend Schema XI bildet sich auch hier zunächst ein Cyclobutenyl-Kation (33e, vgl. Schema X), das dann in Konkurrenzreaktionen sowohl intern als auch extern abgefangen wird, was einerseits zu 12, andererseits zu den Hexatrienen 29 und 30 führt.

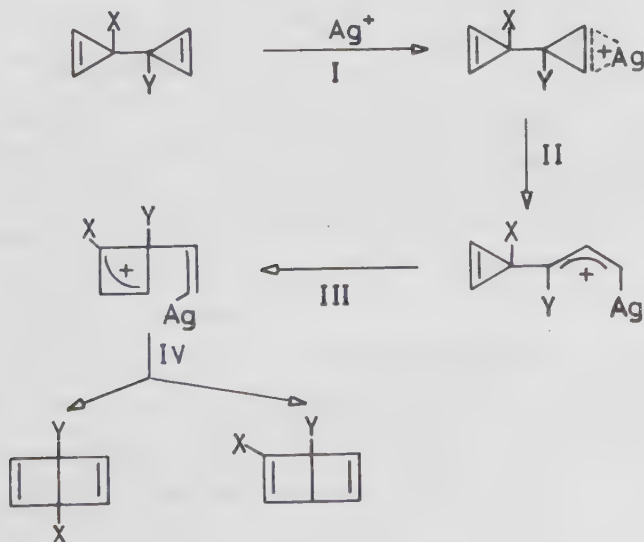
In diesem Fall ist zwar die Säure- bzw. Gegenion-Konzentration äquimolar, die Nukleophilie des Tosylatrestes ist aber offensichtlich nicht hoch genug, um die interne Abfangreaktion völlig zu unterbinden.

### I. 3.2.3. Parallelen zur $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen

Das Auftreten der Vinylcyclobutene 18a, 18c und 18d beim Behandeln von 11a mit Lewis- bzw. Protonensäuren (Brom, Brom- und Chlorwasserstoff), sowie die Bildung von Dewarbenzolen (14) und Benzolen (12) unter dem Einfluß von Chlorwasserstoffspuren und p-Toluolsulfonsäure machen eine mechanistische Gemeinsamkeit zur  $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung von Bicyclopropenylen deutlich.

Das in zahlreichen Versuchen gesammelte experimentelle Material zur Isomerisierung des Bicyclopropenylsystems unter dem Einfluß von  $\text{Ag}^+$  16,20-23) führte zur Entwicklung des in Schema XII skizzierten mechanistischen Konzepts 1,20).

Schema XII



Die Teilschritte I - III, die zu einem Vinylcyclobutenyl-Kation führen, laufen auch unter dem Einfluß von  $\text{Br}^+$  bzw.  $\text{H}^+$  ab. Während die katalytische Rolle des Silbers im Eliminierungsschritt IV zum Ausdruck kommt, steht im Halogenidion (falls in genügend hoher Konzentration vorhanden) bei der Reaktion von 11a mit  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) bzw.  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) ein geeignetes externes Nukleophil zur Verfügung, um die Umlagerungssequenz auf der Stufe von Vinylcyclobutenen zu stoppen.

Ist das Gegenion zu wenig nukleophil (z.B. Tosylat) oder in zu geringer Konzentration (Spuren von Chlorwasserstoff im Chloroform) vorhanden, so tritt als Konkurrenzreaktion der interne Abfang des Kations durch die Vinylgruppe in den Vordergrund und die Parallele zur  $\text{Ag}^+$ -Katalyse ist hergestellt.

Mechanistisch gesehen verlaufen  $\text{Ag}^+$ - bzw.  $\text{H}^+$ -Eliminierung allerdings unterschiedlich. Während der Austritt von  $\text{Ag}^+$  durch eine  $\text{S}_{\text{E}}$ -Reaktion an der C-Ag- $\sigma$ -Bindung erfolgt, bildet sich aus 33d (vgl. Schema XI) zunächst durch den Angriff der  $\pi$ -Bindung des Vinylrestes auf das Cyclobutenyl-Kation das Bicyclo-[2.2.0]-cyclohexenyl-Kation 39, das dann unter Abspaltung eines Protons in 14 (bzw. 12) übergehen kann.

#### I. 3.2.4. Additionsreaktionen an 11a unter Gerüsterhalt

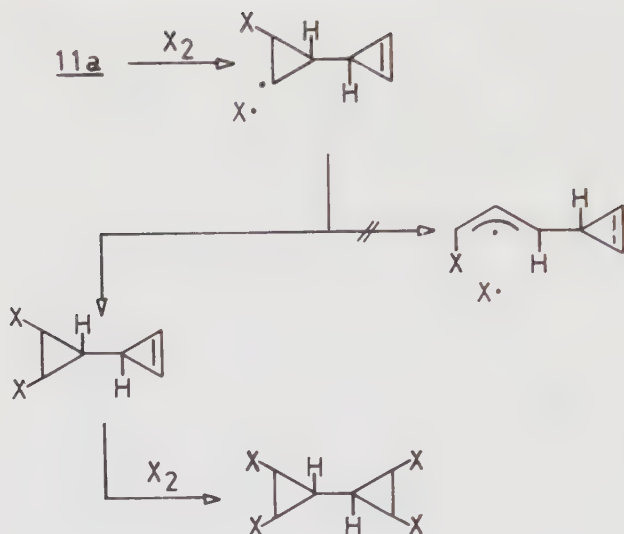
Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lassen sich bei der Umsetzung von 11a mit Halogenen auch Produkte gewinnen, die noch ein intaktes Ringgerüst aufweisen. Dieser deutlich veränderte Reaktionsablauf ist bereits durch den Wechsel des Lösungsmittels zu erreichen. Geht man z.B. bei der Bromierung von 11a von Chloroform auf Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel über, so resultiert neben den in geringer Ausbeute entstehenden Ringöffnungsprodukten 18a und 17a - 17c als Hauptprodukt das Tetrabrombicyclopropyl 22a.

Während es mit Brom nicht möglich ist, die Addition an nur einem Ring zu erreichen, gelingt dies bei der Umsetzung von 11a mit einem Äquivalent Jod in Tetrachlorkohlenstoff. Es bildet sich neben dem Tetrajodaddukt 22b und wenig Hexatrienen (23a - 23c) das Dijodcyclopropyl-cyclopropen 24. Das Auftreten der Produkte 22a/b und 24 läßt sich nicht über den in Schema III (S. 30) formulierten ionischen Mechanismus erklären. Der Übergang von Chloroform auf den unpolareren Tetrachlorkohlenstoff genügt offensichtlich, um einen Wechsel im Mechanismus zu bewirken. Der überwiegende Ringerhalt bei dieser Reaktion legt das Auftreten von Cyclopropyl-Radikalen nahe <sup>53-59</sup> (Schema XIII).

Folgende Gründe sprechen dafür:

- Die Isomerisierung von Cyclopropyl-Radikalen zu Allyl-Radikalen verläuft relativ schwer <sup>53</sup>; somit sollte die konkurrierende Abfangreaktion durch ein Brom- oder Jodradikal der Ringöffnung den Rang ablaufen (Schema XIII).

Schema XIII



- D.A.Rosie und G.G.Shone <sup>52)</sup> untersuchten die Reaktion von Sterculinsäuremethylester (enthält einen Cyclopropenring) mit Halogenen und Halogenwasserstoffen. Die Autoren erklären dabei die Bildung ringgeöffneter Produkte über einen ionischen und die der ringintakten Produkte über einen radikalischen Mechanismus.

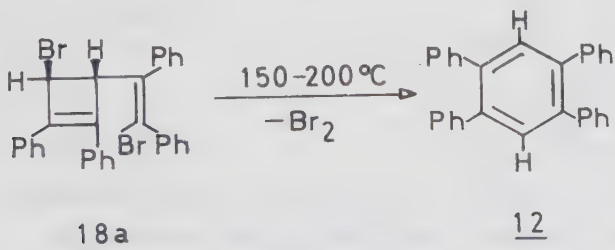
#### I. 4.1. Reaktionen der Vinylcyclobutene **18a**, **18c** und **18d**

Die Vinylcyclobutene **18a**, **18c** und **18d** stellen Abfangprodukte einer bei der Umlagerung von **11a** unter dem Einfluß von Elektrophilen gebildeten Cyclobutenyliumzwischenstufe dar. Als stabile Endprodukte aller von **11a** ausgehenden

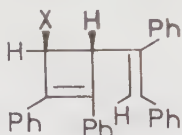
Gerüstisomerisierungen sind die Tetraphenylbenzole 12 und 13 anzusehen. Es sollte nun geprüft werden, ob auch 18a, 18c und 18d in diese Benzole übergeführt werden können. Zu diesem Zweck wurden alle drei Vinylcyclobutene der Thermolyse unterworfen.

I. 4.1.1. Thermische Umlagerung von 18a, 18c und 18d in  
Substanz

Ausgangspunkt dieser Versuchsreihe war die Beobachtung, daß 18a (Schmp.  $145^{\circ}$ - $147^{\circ}\text{C}$ ) beim allmählichen Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen auf  $150^{\circ}$ - $200^{\circ}\text{C}$  eine lebhafte Gasentwicklung zeigt, und sich im oberen Teil des Röhrchens farblose, nadelförmige Kriställchen abscheiden. Ein in größerem Maßstab durchgeführter Versuch lieferte dann eine isolierbare Menge dieser Verbindung, die aufgrund des Schmelzpunktes und des IR-Spektrums (Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe) als 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) identifiziert werden konnte:

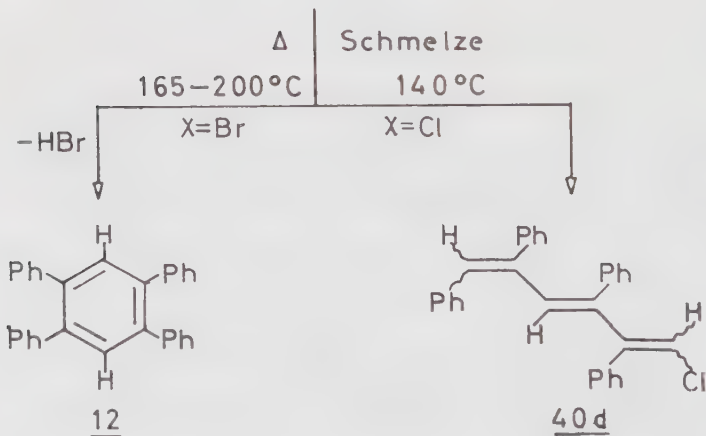


Behandelt man 18c und 18d in entsprechender Weise, so ist nur im Falle von 18c die Bildung des Benzols 12 zu registrieren. Das Vinylcyclobuten 18d öffnet unter diesen Bedingungen zum  $\alpha$ -Chlorhexatrien 40d. Die Struktur von 40d ergibt sich aus dem PMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ); im Bereich für vinylische Protonen erscheinen drei Singulets bei  $\tau = 3.68, 3.80$  und  $4.05$ , die je einem Proton zuzuordnen sind.



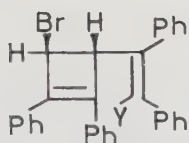
18c: X=Br

18d: X=Cl



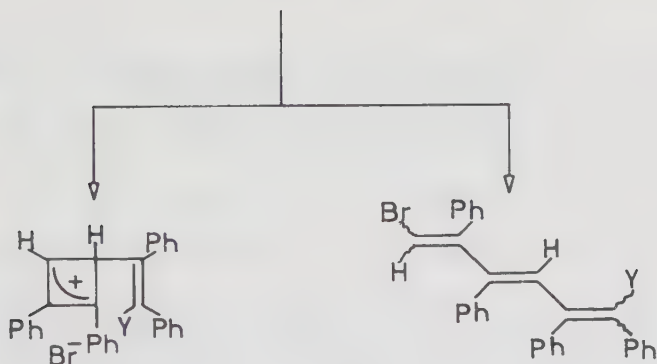
Plausible mechanistische Alternativen, die die Bildung von 12 aus 18a bzw. 18c erklären, sind in Schema XIV formuliert.

Schema XIV



18a: Y=Br

18c: Y=H



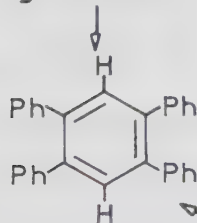
33a: Y=Br

33c: Y=H

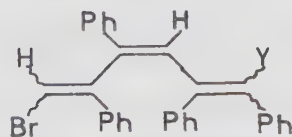
40a: Y=Br

40c: Y=H

vgl. Schema XI

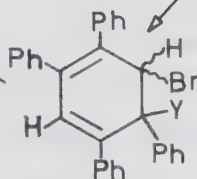


12



41a: Y=Br

41c: Y=H



42a: Y=Br

42c: Y=H

Als einleitender Schritt der Umlagerungs-Eliminierungssequenz 18a/c  $\rightarrow$  12 kann die thermisch induzierte Dissoziation der C-Br-Bindung am Vierring betrachtet werden. Die dabei entstehenden Vinylcyclobutenyl-Kationen 33a und 33c lagern dann unter Eliminierung von  $H^+$  (vgl. Schema XI) und  $Br^+$  in das Benzol 12 um (I).

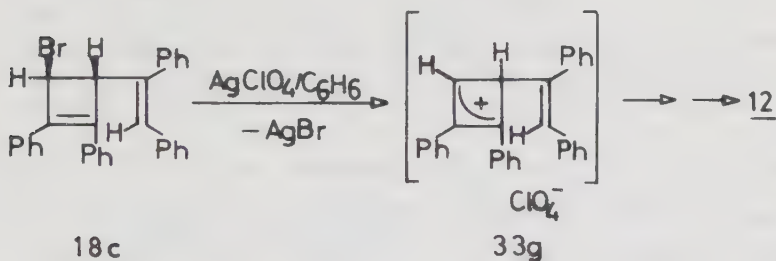
Als alternative Bildungsmöglichkeit für 12 kann die Sequenz Vinylcyclobuten  $\rightarrow$  Hexatrien  $\rightarrow$  Cyclohexadien  $\rightarrow$  Benzol diskutiert werden (II). Voraussetzung für einen derartigen Mechanismus ist jedoch eine trans-cis-Isomerisierung an der zentralen Doppelbindung der primär entstehenden Hexatriene 40a/c, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (150-200°C, Schmelze) durchaus denkbar erscheint <sup>43)</sup>. Erst die dadurch resultierenden Hexatriene 41a/c weisen eine für die Cyclisierung zu 42a/c geeignete Konfiguration auf. Die Cyclohexadiene 42a/c können sich dann unter Eliminierung von Brom- bzw. Bromwasserstoff zum Benzol 12 stabilisieren.

Die Tatsache, daß 18d selbst beim Erhitzen auf über 200°C kein Benzol liefert, ist wohl mit der höheren Festigkeit der C-Cl-Bindung zu erklären; somit wird die Bildung des entsprechenden Cyclobutenyl-Kations (33d) unterbunden und der alternative Weg der Ringöffnung zum Hexatrien40d beschritten. 40d kann aber offensichtlich nicht über eine Cyclohexadien-Zwischenstufe in das Benzol 12 übergehen.

Der in Schema XI formulierte Mechanismus, der die Umlagerungs-Eliminierungssequenz 18a/c  $\rightarrow$  12 über ein Vinylcyclobutenyl-Kation (33d) erklärt, konnte durch ein Kontrollexperiment

gestützt werden.

Versetzt man 18c in Benzol bei Raumtemperatur mit Silberperchlorat, so bildet sich spontan ein Niederschlag von Silberbromid. Als organisches Reaktionsprodukt entsteht neben Polymeren das Benzol 12.



12 kann nur aus dem Kation 33g entstanden sein. Damit ist die prinzipielle Möglichkeit bewiesen, daß Vinylcyclobutenyl-Kationen vom Typ 33 unter Eliminierung eines Elektrofugs in Benzole vom Typ 12 umlagern können. Entsprechendes sollte somit auch für die sehr ähnlichen Systeme 33a und 33c gelten.

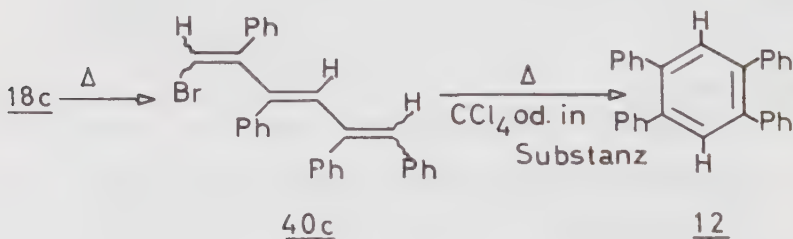
#### I. 4.1.2. Thermische Umlagerung der Vinylcyclobutene 18a, 18c und 18d in Lösung

Die Vinylcyclobutene 18a/c lagern sich beim Erhitzen in der Schmelze (ca.  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ ) in das Benzol 12 um; 18d hingegen geht unter diesen Bedingungen in das Hexatrien 40d über. Es sollte nun geprüft werden, wie sich die entsprechenden Vinylcyclobutene bei der (milderen) Thermolyse in Lösung verhalten und ob eventuell Umlagerungszwischenstufen der

Sequenz 18a/c  $\rightarrow$  12 nachzuweisen bzw. zu isolieren sind.

Die Umlagerung von 18c in siedendem Tetrachlorkohlenstoff führt unter HBr-Eliminierung genau wie in der Schmelze letztlich zum Benzol 12, das nach ca. 24 Stunden bereits in einer PMR-spektroskopisch beobachtbaren Menge vorliegt. Den Hauptanteil des Reaktionsgemisches stellen zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht umgesetztes 18c sowie ein  $\alpha$ -Bromhexatrien (40c, vgl. Schema XIV) dar, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus dem Gemisch abtrennen läßt; die Struktur-sicherung gelingt aufgrund der PMR-Daten (Singulett für 3 Vinylprotonen bei  $\tau = 3.68, 3.77$  und  $3.87$ ) und der Elementaranalyse.

Die Reinsubstanz 40c lagert sowohl in der Schmelze als auch in Lösung unter HBr-Eliminierung in das Benzol 12 um:



Das Hexatrien 40c stellt also (gemäß Schema XIV, Weg II) eine relativ stabile Umlagerungszwischenstufe der Reaktion 18c  $\rightarrow$  12 dar.

Die Thermolyse von 18a hingegen nimmt in Lösung einen gänzlich anderen Verlauf. Beim Erhitzen in siedendem Tetrachlorkohlenstoff bildet sich nahezu quantitativ ein Produkt, das im PMR-Spektrum ein Singulett bei 5.50 $\tau$  zeigt, dem laut Integration 2 Protonen zuzuordnen sind. Elementaranalyse und Massenspektrum sprechen jedoch eindeutig dafür, daß Bromwasserstoff eliminiert worden ist. In gutem Einklang mit diesen Befunden steht Struktur 44.

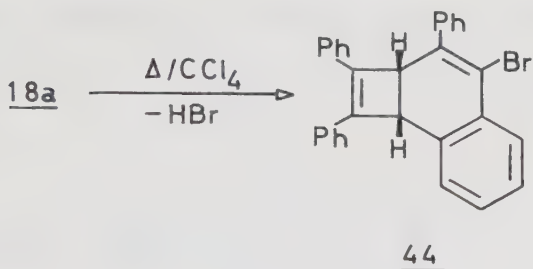


Tabelle 5: Physikalische Daten von 44

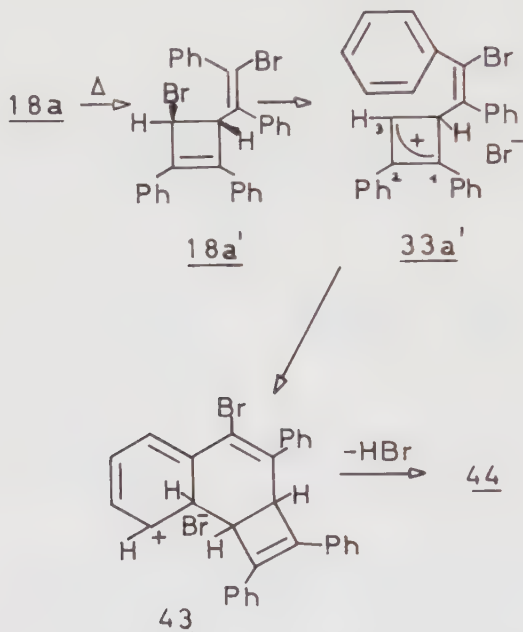
| Schmp.<br>°C | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>$\tau$ | UV (Dioxan)<br>$\lambda_{\text{max}}$ nm<br>( $\epsilon$ ) | MS<br>m/e        |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------|
| 135-136      | 5.50 (s, 2H)                       | 258<br>(19200)                                             | 462 a)<br>178 b) |

a)  $\text{M}^+$

b)  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$

Die Bildung von 44 läßt sich über den in Schema XV skizzierten Mechanismus erklären.

Schema XV



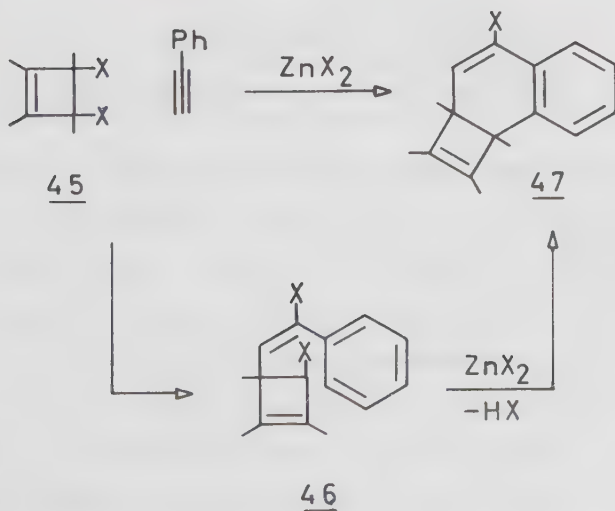
Zunächst muß eine (ev. säurekatalysierte) cis-trans-Iso-  
 merisierung im Vinylrest von 18a postuliert werden. Das  
 resultierende Vinylcyclobuten 18a' kann dann thermisch in  
 ein Kation (33a') (vgl. Schema XI, XIV) übergehen, das  
 für eine intramolekulare elektrophile Substitution prä-  
 destiniert ist. Durch Angriff des elektrophilen Zentrums  
 in 3-Stellung auf die o-Position des Phenylsubstituenten  
 entsteht das Cyclohexadienyl-Kation 43, das sich dann unter

HBr-Eliminierung zum Dihydronaphthalin 44 stabilisieren kann.

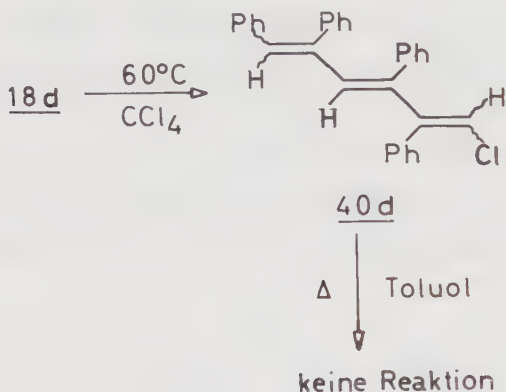
Zur Umlagerungs-Eliminierungsreaktion 18a  $\rightarrow$  44 existiert ein in der Literatur beschriebener Präzedenzfall <sup>60)</sup>.

R.Criegee und Mitarbeiter konnten zeigen, daß bei der Umsetzung von 3,4-Dihalogen-1,2,3,4-tetramethyl-Cyclobuten (45) mit Phenylacetylen unter dem Einfluß von Zinkhalogeniden Benzo-bicyclo-octatrienderivate 47 gebildet werden. Als vermutliche Zwischenstufe dieser Reaktionssequenz wird ein Vinylcyclobuten 46 vorgeschlagen (Schema XVI), womit die Analogie zu dem in Schema XV skizzierten Mechanismus hergestellt ist.

Schema XVI



Das Vinylcyclobuten 18d dagegen verhält sich bei der Thermolyse in Lösung völlig analog wie in der Schmelze; schon beim Erwärmen auf ca. 60°C in Tetrachlorkohlenstoff tritt eine Ringöffnung zum  $\alpha$ -Chlorhexatrien 40d ein, das sich auch in siedendem Toluol als stabil erweist.

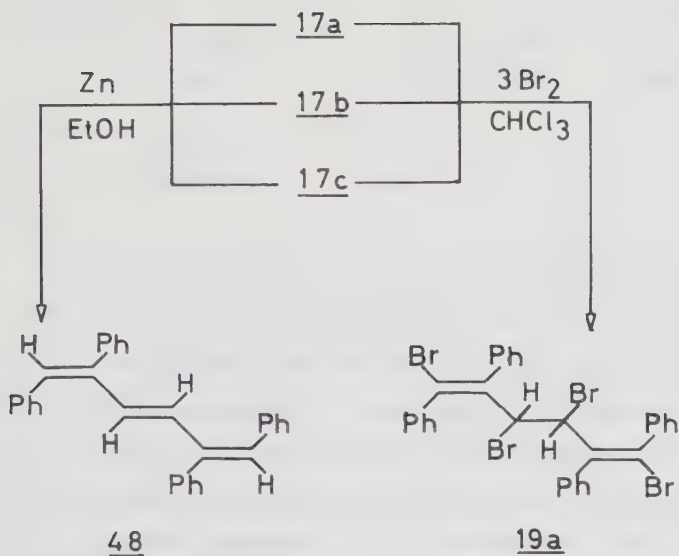
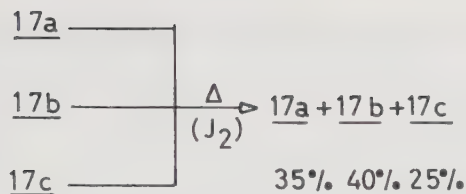


#### I. 4.2. Reaktionen der Halogenhexatriene

##### I. 4.2.1. Reaktionen der $\alpha,\omega$ -Dibromhexatriene 17a - 17c

Die zum Zweck der zusätzlichen Struktursicherung von 17a - 17c durchgeführten Reaktionen sind in Schema XVII zusammengefaßt.

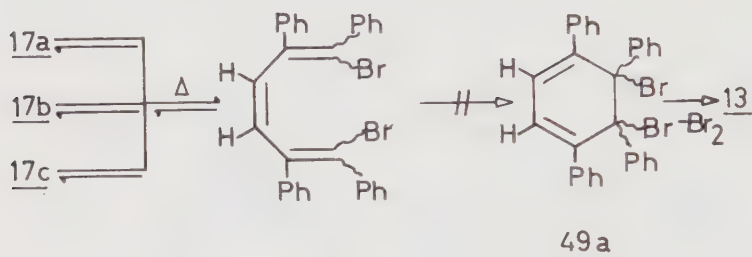
Schema XVII



Nach 6-tägigem Kochen in Toluol unter Jodkatalyse bilden sich, ausgehend von jedem der drei reinen Isomeren, Gleichgewichtsgemische nahezu identischer Zusammensetzung. Das Auftreten des 1,2,3,4-Tetraphenylbenzols (13) ist nicht zu beobachten; offensichtlich ist die Bildung der dazu nötigen Cyclohexadienzwischenstufe 49a aufgrund der ungünstigen

sterischen Situation nicht möglich (Schema XVIII).

Schema XVIII



Erschöpfende Bromierung von 17a, 17b und 17c ist nicht zu erreichen; es wird lediglich ein Äquivalent Brom an die zentrale Doppelbindung addiert und man kann nur das Hexadien 19a isolieren. Da 19a aus allen 3 Hexatrienen entsteht, muß in 2 Fällen (17b und 17c) zusätzlich eine cis-trans-Isomerisierung an den Doppelbindungen erfolgen, was in Gegenwart des überschüssigen Broms durchaus denkbar ist <sup>43)</sup>.

Mit Zinkpulver/Äthanol können 17a - 17c zum reinen Kohlenwasserstoff 48 reduziert werden. Die PMR- und UV-Daten von 48 (Tabelle 6) sprechen für das Vorliegen der all-trans-Konfiguration.

Tabelle 6: Physikalische Daten von 48

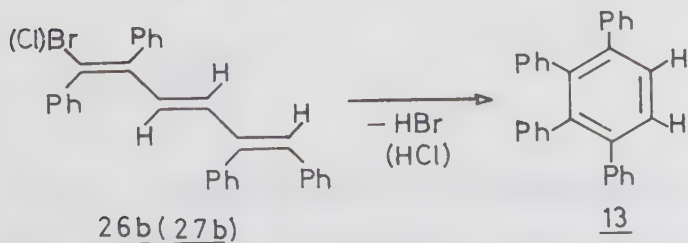
| Schmp.<br>°C | IR (KBr)<br>cm <sup>-1</sup> | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ | UV (Dioxan)<br>λ max nm<br>(ε) |
|--------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 161-163      | 980 a)                       | 3.14 (s, 2H)<br>3.42 (s, 2H)  | 345<br>(35500)                 |

a) trans -CH=CH-

I. 4.2.2. Thermische Umlagerung der α-Halogenhexatriene

26b und 27b in Substanz

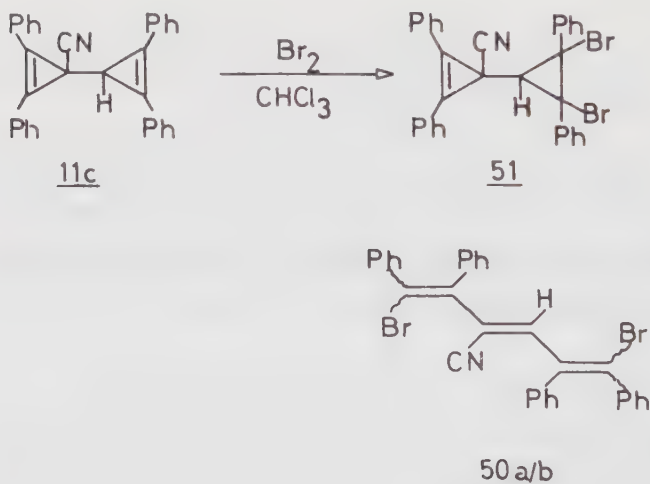
Das α-Bromhexatrien 26b und das α-Chlorhexatrien 27b gehen beim Erhitzen in Substanz unter Eliminierung von Brom- bzw. Chlorwasserstoff nahezu quantitativ in das 1,2,3,4 -Tetra-phenylbenzol (13) über.



I. 5. Umsetzung brückenkopfsubstituierter Bicyclopropenyle mit Halogenen und Halogenwasserstoffen

I. 5.1. Umsetzung von 3-Cyano-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopentenyl (11c) mit Brom, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff

Behandelt man 11c unter den gleichen Bedingungen wie 11a (vgl. S. 11) mit Brom, so resultiert neben Hexatrienen (50a/b) ein Produkt, das noch ein intaktes Ringgerüst aufweist; es handelt sich dabei um das Cyclopropyl-cyclopropen 51.

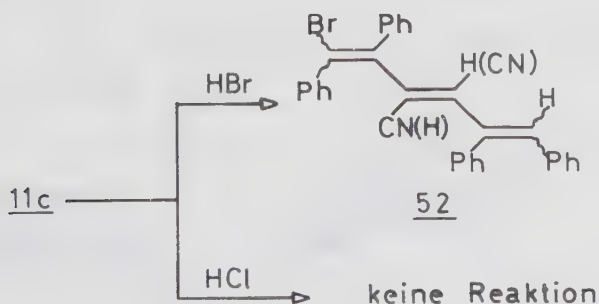


Die Struktursicherung von 51 gelingt aufgrund der spektroskopischen Daten. Eine im IR-Spektrum bei ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  (mit

geringer Intensität) erscheinende Bande deutet auf das Vorliegen einer Cyclopropendoppelbindung hin. Das Massenspektrum zeigt sowohl einen Peak für 51 (schwach) als auch für 11c (stark). Aus der Lage ( $\tau = 7.20$ ) des Singulett für das Brückenkopfproton geht hervor, daß die Bromaddition am nicht cyansubstituierten Ring erfolgt ist. Andernfalls wäre wohl verglichen mit 11c ( $\tau = 7.07$ ) keine Verschiebung nach höherem Feld zu beobachten.

Wie das PMR-Spektrum der Gesamtmischung zeigt, werden bei der Reaktion von 11c mit Brom noch 2 Hexatriene (50a/b) gebildet (Singulett bei  $\tau = 3.24$  und  $3.48$ ). Das Hexatrien, dem das Singulett bei  $3.48\tau$  zuzuordnen ist, konnte in Substanz isoliert werden. Eine exakte Bestimmung der Stereochemie wurde nicht vorgenommen.

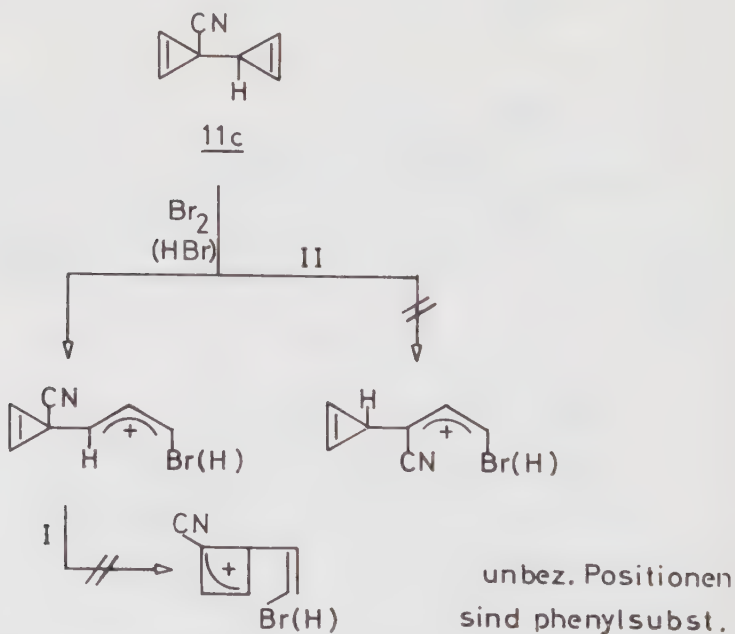
Die Umsetzung von 11c mit Bromwasserstoff liefert neben polymerem Material ausschließlich ein Hexatriengemisch (52); mit Chlorwasserstoff reagiert 11c bei Raumtemperatur hingegen nicht.



Das Hexatriengemisch 52 wurde durch das PMR-Spektrum (nur Signale im Vinylbereich) als solches erkannt und nicht weiter untersucht. Für die Stereochemie von 52 gilt das für 50a/b Gesagte.

Interessanterweise tritt bei den oben beschriebenen Umsetzungen in keinem Fall ein Vinylcyclobuten auf. Dieser Befund kann folgendermaßen erklärt werden (Schema XX):

Schema XX



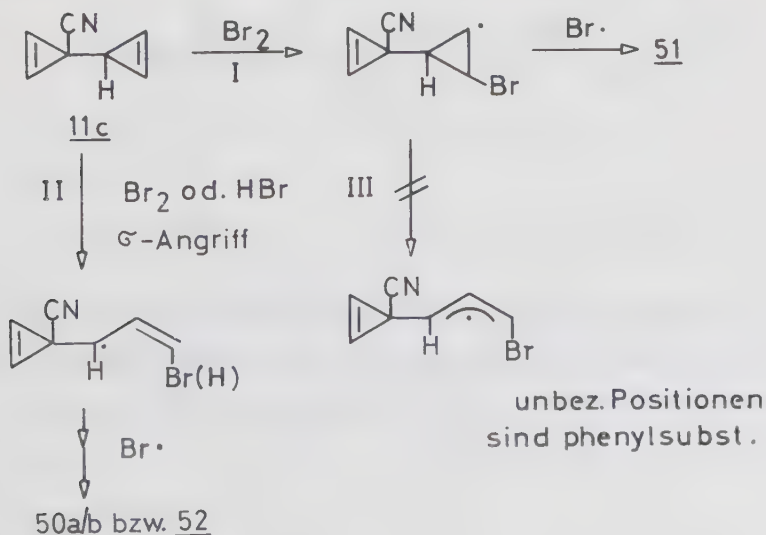
Die zu einem Cyclobutenyl-Kation führenden Umlagerungen (I, II) sind durch das Auftreten energetisch ungünstiger  $\alpha$ -Cyan-Carbeniumionen blockiert <sup>1,21)</sup>.

Diese Theorie wird durch die Beobachtung gestützt, daß weder bei der Umsetzung von 11c mit  $\text{Ag}^+$  <sup>21)</sup>, noch mit Chlorwasserstoff, also ausschließlich zu ionischem Angriff befähigten Agentien, eine Reaktion eintritt.

Die Bildung der bei der Umsetzung von 11c mit Brom- bzw. Bromwasserstoff resultierenden Produkte kann durch einen radikalischen Mechanismus befriedigend erklärt werden.

Wie Schema XXI verdeutlicht, kann der radikalische Angriff sowohl am  $\pi$ -System (I) als auch an der gespannten  $\sigma$ -Bindung (II) des Rings erfolgen. In einem Fall entsteht das Cyclopropyl-cyclopropen 51, im anderen die Hexatriene 50a/b und 52.

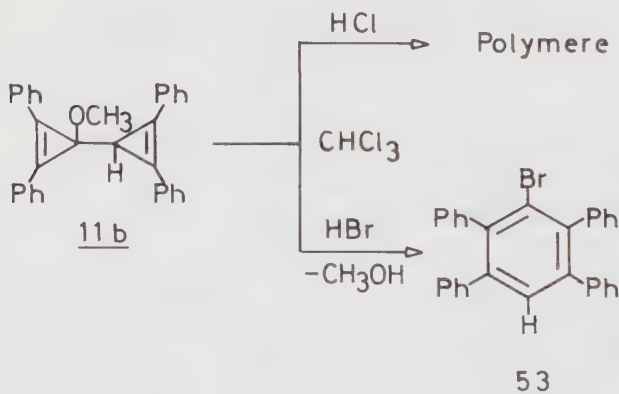
Schema XXI



Eine Öffnung zum Allyl-Radikal (III) sollte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht eintreten (vgl. S. 47).

I. 5.2. Umsetzung von 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11b) mit Brom- und Chlorwasserstoff

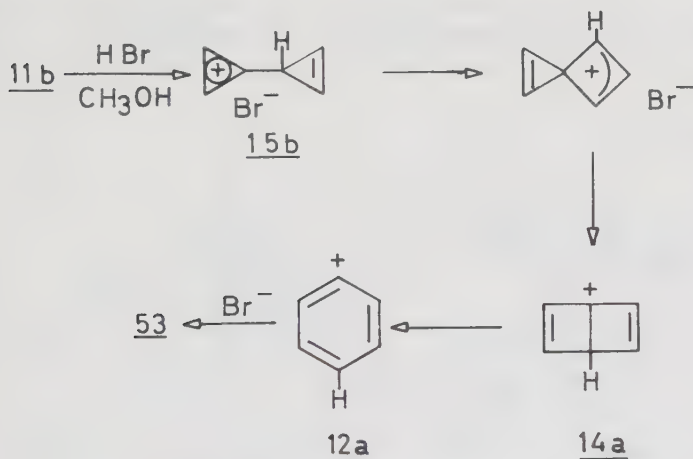
Leitet man in eine Lösung von 11b bei Raumtemperatur Bromwasserstoff ein, so bildet sich das Brombenzol 53 neben wenig polymerem Material. Die Reaktion von 11b mit Chlorwasserstoff liefert unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur polymere Stoffe.



Die Struktur von 53 wird durch die Elementaranalyse und die PMR-Daten gesichert. Im Aromatenbereich sind folgende Signale zu registrieren:  $\tau = 2.17$  (s, 1H),  $\tau = 2.86$  (s, 10H),  $\tau = 3.15$  (m, 10H); in CDCl<sub>3</sub>.

53 tritt auch bei der Umsetzung des Kations 15a mit Tetraalkylammoniumbromid als Hauptprodukt auf <sup>61)</sup>. Die Bildung von 53 kann formal über die in Schema XXII wiedergegebene Carbeniumionen-Umlagerung erklärt werden.

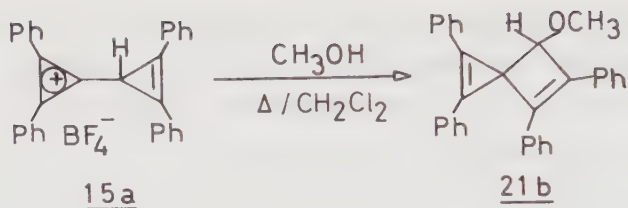
Schema XXII



unbez. Positionen sind phenylsubst.

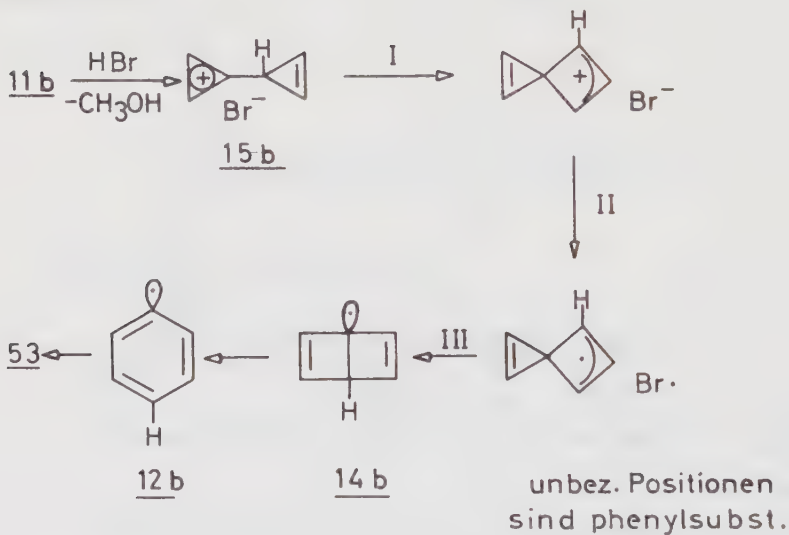
Gegen diesen Mechanismus sind jedoch folgende Argumente anzuführen:

- Das Dewarbenzol-Kation 14a sollte sich als Brückenkopf-Carbeniumion <sup>62,63)</sup> nur schwer bilden.
- Es konnte gezeigt werden, daß die Umlagerungssequenz des Kations auf der Stufe von Spirosystemen endet <sup>1,33)</sup>. So lagert sich 15a in Anwesenheit von Methanol in die Spiroverbindung 21b um.



Ein denkbarer Alternativmechanismus ist in Schema XXIII entwickelt.

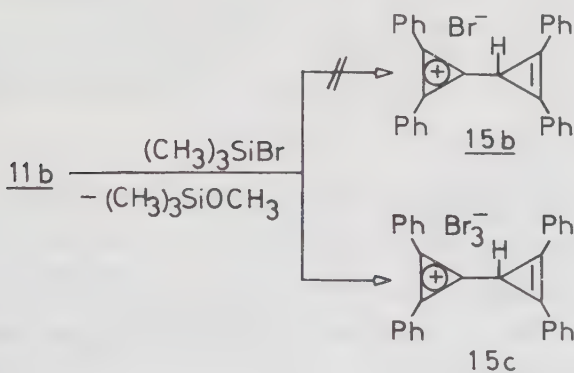
Schema XXIII



Voraussetzung für diese Variante ist die Redoxreaktion Spiro-  
kation  $\longrightarrow$  Spioradikal. Letzteres könnte dann über das De-  
warbenzol-Radikal 14b (Brückenkopfradikale sind energetisch

günstiger als die entsprechenden Carbeniumionen, da Radikale nicht in dem Maße wie Carbeniumionen an eine planare Konfiguration gebunden sind <sup>63)</sup> ) und das Phenylradikal 12b das Benzol 53 bilden.

Daß Umlagerungszwischenstufen von 15b intramolekulare Redoxreaktionen eingehen können, wird durch folgenden experimentellen Befund gestützt: Die Umsetzung von 11b mit Trimethylsilylbromid liefert nicht das Kation 15b, sondern das Perbromid 15c.



Die intensive Gelbfärbung sowie die Schwerlöslichkeit in Äther und anderen unpolaren Lösungsmitteln deuten bereits darauf hin, daß es sich bei 15c um ein Perbromid handelt; dies wird durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum (charakteristische Bande <sup>64)</sup> bei ca.  $1460\text{ cm}^{-1}$ ) auch bestätigt. In Lösung ist 15c nicht stabil; somit konnten keine PMR-Daten ermittelt werden.

Die Bildung von 15c setzt das Auftreten von freiem Brom voraus, das in einer Redoxreaktion gemäß Teilschritt II

(Schema XXIII) entstanden sein könnte.

Eine prinzipiell auch zu diskutierende Bicyclopropenyl-Umlagerung unter dem Einfluß von  $H^+$  (vgl. Schema XI) und eine auf irgendeiner Zwischenstufe eintretende Ätherspaltung kann weitgehend ausgeschlossen werden. Setzt man bei der Reaktion mit 11b nicht Brom- sondern Chlorwasserstoff ein, so resultieren nur Polymere. Für den Fall einer säurekatalysierten Umlagerung sollte es ohne Belang sein, ob das Gegenion nun Chlorid oder Bromid ist. Eine Redoxreaktion im Sinne von Schema XXIII (Teilschritt II) sollte dagegen viel leichter mit Bromid, das ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Chlorid ist, ablaufen.

Aufgrund der experimentellen Befunde läßt sich feststellen, daß 11b gegenüber Elektrophilen nicht wie ein (donorsubstituiertes) Bicyclopropenyl, sondern vielmehr als reaktiver Äther reagiert, der leicht unter Bildung eines Cyclopropenyllium-Kations gespalten wird.

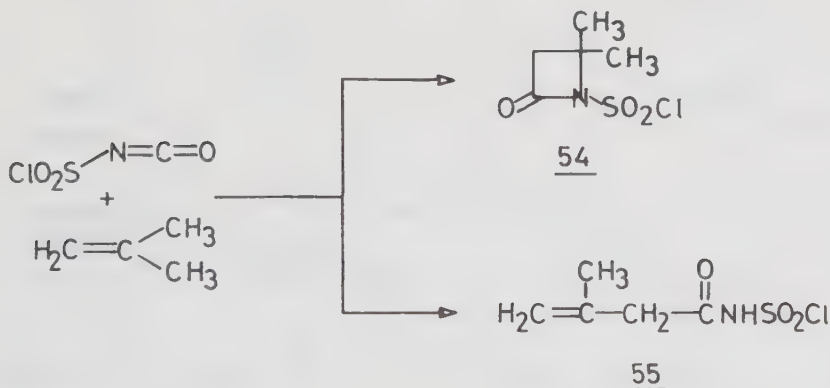
Unter dem Aspekt der Stabilisierung (bzw. Destabilisierung) der bei der Reaktion von Bicyclopropenylen mit Elektrophilen auftauchenden ionischen Zwischenstufen durch Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten sind also 11b und 11c nicht zu vergleichen.

# I. 6. Umsetzung von 11a mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI)

Für die Addition von Chlorsulfonylisocyanat <sup>65)</sup> an olefinische Doppelbindungssysteme sind zahlreiche Beispiele bekannt <sup>66-73)</sup>.

Als Hauptprodukte der Reaktion von CSI mit Olefinen treten meist  $\beta$ -Lactame auf. Daneben entstehen manchmal auch nicht-cyclische Produkte wie z.B. Carbonsäureamide.

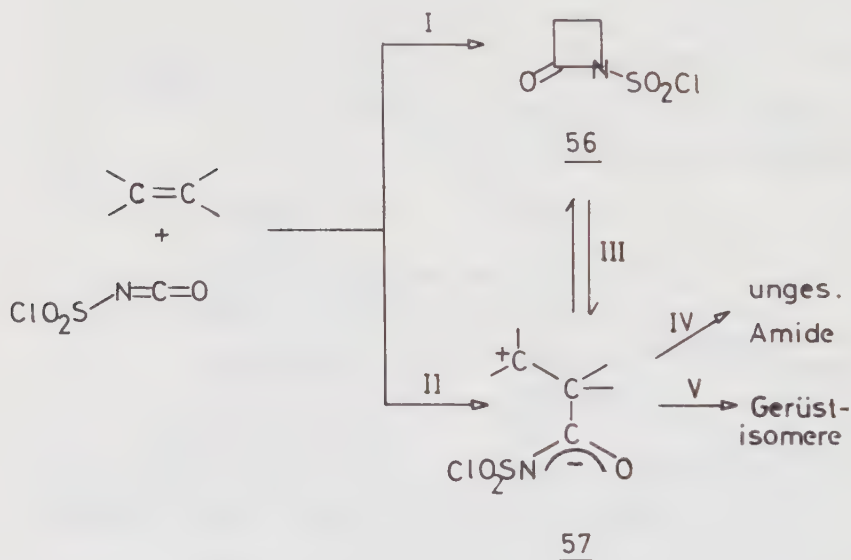
So führt die Umsetzung von CSI mit Isobutylen zum N-Chlor-sulfonyl- $\beta$ -lactam 54 (70%) und zum ungesättigten N-Chlor-sulfonylcarbonsäureamid 55 (30%) <sup>74)</sup>.



Es gibt aber auch Fälle, bei denen ein primär gebildetes  $\beta$ -Lactam instabil ist und eine irreversible Ringöffnung erleidet. So konnte anhand der Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol mit CSI gezeigt werden, daß das zunächst entstehende  $\beta$ -Lactam

nach Maßgabe seiner Bildung rasch in das ungesättigte Carbon-säureamid umlagert <sup>67)</sup>.

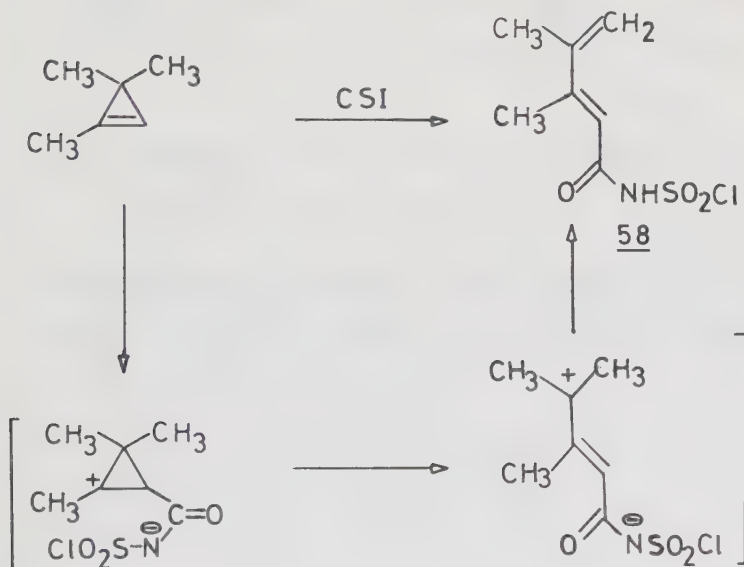
Die Gesamtheit der experimentellen Befunde zur Umsetzung von CSI mit Olefinen läßt sich am besten durch den in Schema XXIV formulierten Mechanismus interpretieren <sup>74)</sup>.



Die Bildung der ungesättigten Amide bzw. der Gerüstisomere (II/IV und II/V) kann am plausibelsten über das Zwitterion 57 erklärt werden, für das Cycloaddukt 56 sind jedoch 2 mögliche Entstehungsweisen zu diskutieren:

- Eine stufig verlaufende Reaktion (II/III) über den Dipol 57
- Ein Synchronprozeß im Sinne einer  $[\pi^2_a + \pi^2_s]$ -Reaktion <sup>53)</sup>.

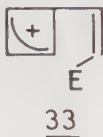
Die Umsetzung von CSI mit 1,3,3-Trimethylcyclopropen liefert z.B. als alleiniges Reaktionsprodukt ein ungesättigtes Carbonsäureamid (58); die Autoren <sup>75)</sup> schließen daraus auf einen dipolaren Ablauf und formulieren folgenden Mechanismus:



Moriconi und Mitarbeiter <sup>72,73)</sup> kommen aufgrund umgekehrter experimenteller Befunde (keinerlei Skelettisomere als Reaktionsprodukte) jedoch zu dem Schluß, daß die Reaktion von CSI an bestimmte Olefinsysteme auch nach einem "near-synchronous"-Mechanismus ablaufen kann.

Ausgehend von der Beobachtung, daß das Bicyclopropenylsystem unter dem Einfluß von Elektrophilen (E) im Zuge eines

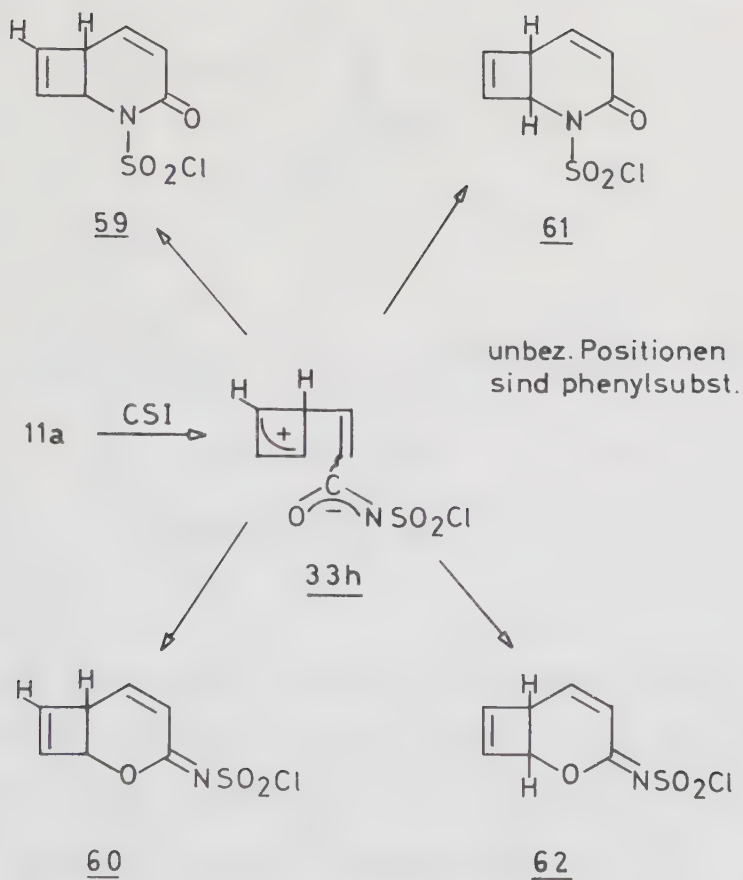
stufenweisen Abbaus seiner Ringspannung ein Kation des  
Typs 33



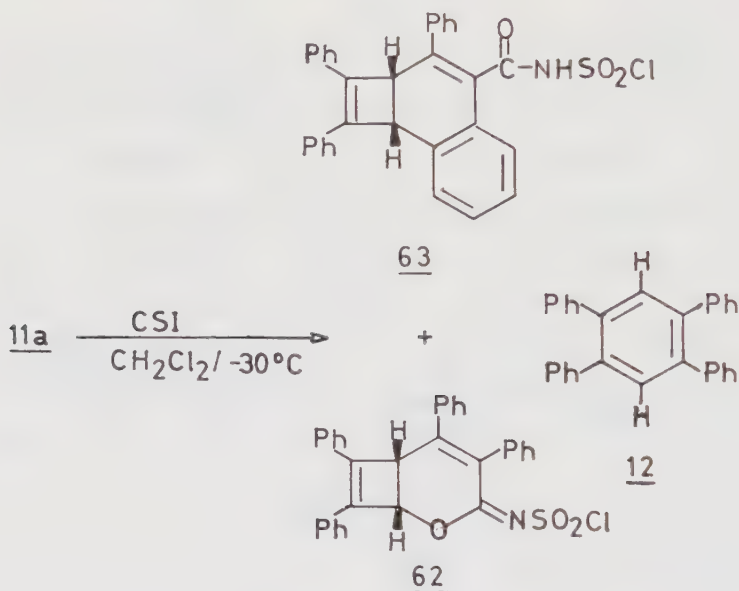
durchläuft, schien eine Umsetzung von 11a mit CSI, zumal  
die Möglichkeit einer internen Abfangreaktion gegeben ist,  
als interessanter Versuch.

Der Angriff von CSI auf 11a sollte bereits in der für  $X_2$   
bzw. HX (X = Halogen) formulierten Weise zu einem Vinyl-  
cyclobutenyl-Kation (33h) führen, das dann mit den nukleo-  
philen Zentren (O bzw. N) der Isocyanatgruppe prinzipiell  
zu 4 verschiedenen Bicyclen 59 - 62 reagieren kann (Schema  
XXV).

Schema XXV



Setzt man 11a in Methylenchlorid mit CSI in äquimolarer Menge um, so resultiert ein Gemisch aus 3 Verbindungen, denen man aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen 62, 12 und 63 zuordnen kann.



62 sowie 63 können in Substanz isoliert werden. 12 ist eindeutig im PMR-Spektrum der Gesamtmischung erkennbar und tritt als Verunreinigung bei der Kristallisation von 62 auf.

62 zeigt im PMR-Spektrum zwei Dubletts bei  $\tau = 4.0$  und  $5.0$  für die beiden Brückenkopfprotonen. Dieselben Daten wären auch mit Struktur 60 zu vereinbaren. Aus dem Wert der Kopplungskonstanten ( $J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$ ) geht jedoch hervor <sup>31)</sup>, daß es sich

um cis-ständige Cyclobuten-Protonen handeln muß, was für Struktur 62 spricht. Außerdem tritt im Massenspektrum von 62 nicht Phenylacetylen sondern Tolan als Fragment auf.

Das Benzo-bicyclo-octatrienderivat 63 stellt das Analogprodukt zu 44 (vgl. S. 55) dar. Das PMR-Spektrum weist ein Singulett bei  $\tau = 5.3$  (2H) auf und ist im Aromatenbereich in seiner Strukturierung dem von 44 sehr ähnlich; im IR-Spektrum ist eine Carbonylbande bei ca.  $1705\text{ cm}^{-1}$  zu registrieren. Das Massenspektrum zeigt den leichten Verlust der  $\text{CONHSO}_2\text{Cl}$ -Gruppe an.

Tabelle 7. Physikalische Daten von 62 und 63

| Verb.     | Schmp.<br>$^{\circ}\text{C}$ | IR (KBr)<br>$\text{cm}^{-1}$ | PMR ( $\text{CDCl}_3$ )<br>$\tau$                             | MS<br>m/e         |
|-----------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|
| <u>62</u> | 195-196                      | -                            | 4.0 (d, 1H)<br>5.0 (d, 1H)<br>$J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$ | 178 <sup>b)</sup> |
| <u>63</u> | 214-215                      | 1705 <sup>a)</sup>           | 5.3 (s, 2H)                                                   | 381 <sup>c)</sup> |

a)  $\text{C}=\text{O}$

b)  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$

c)  $\text{M}^+ - (\text{CONHSO}_2\text{Cl})$

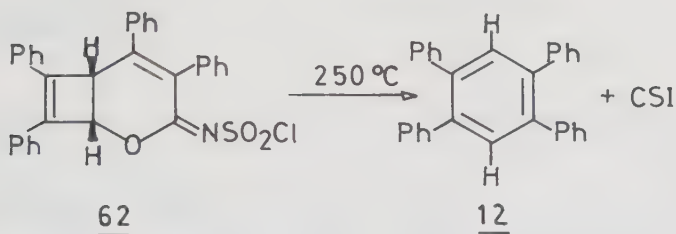
Für alle 3 Produkte (62, 63 und 12) kann 33h als Vorstufe angesehen werden. Im Gegensatz zu den Kationen 33a - 33f, bei denen aus bereits erläuterten Gründen (s. 34 ff.) eine cis-Stellung der Phenylsubstituenten im Vinylrest anzunehmen ist, erscheint für 33h auch eine entsprechende trans-Anordnung möglich. Durch den sperrigen N-Chlorsulfonylisocyanatrest wird für ein primär entstehendes Cyclopropyl-Kation vom Typ 31 (vgl. Schema III) ev. diejenige Disrotation günstiger, die zu einer trans-Stellung der Phenyle im Vinylrest führt; außerdem muß auch eine nachträgliche cis-trans-Isomerisierung durch die aus CSI und Wasserspuren gebildete Säure <sup>65)</sup> in Betracht gezogen werden.

Die Bildung von 62 ist durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des Carbonyl-Sauerstoffs auf die 3-Position des Cyclobutenyl-Kations im 33h (bei cis-ständigen Phenylen) zu erklären.

Das N-Chlorsulfonylcarbonsäureamid 63 sollte in entsprechender Weise wie 44 (vgl. Schema XV) durch einen Angriff des intermediär auftretenden Cyclobutenyl-Kations auf die o-Position des endständigen Phenylsubstituenten im Vinylrest entstehen; Voraussetzung dafür ist eine trans-Orientierung der Phenyle im Vinylrest von 33h.

Für das Auftreten des Benzols 12 kann eine CSI- oder/und säurekatalysierte Umlagerung von 11a verantwortlich gemacht werden. Der mechanistische Ablauf dieser Reaktion wäre dann analog Schema XI (S. 43) zu formulieren.

Die Struktur von 62, die allein aufgrund der spektroskopischen Daten als gesichert gelten kann, läßt sich auch durch eine Abbaureaktion beweisen: Thermolysiert man 62 in Substanz (bei ca. 250°C), so entsteht nahezu quantitativ unter Eliminierung von CSI das Benzol 12.

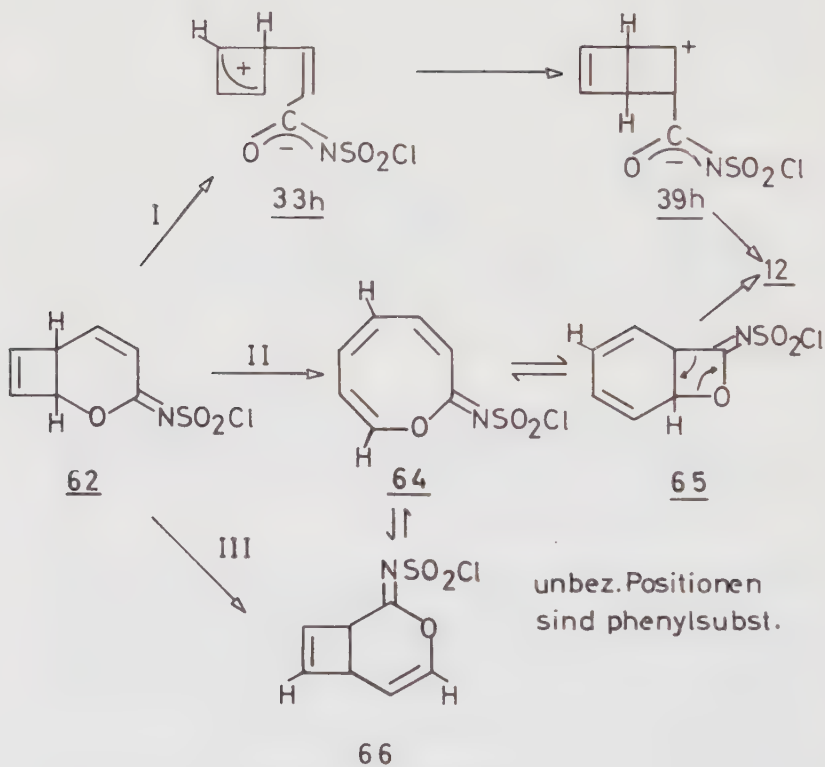


Dazu lassen sich, wie Schema XXVI zeigt, mehrere mechanistische Möglichkeiten diskutieren.

Nimmt man als einleitenden Schritt zur Benzolbildung die Rückspaltung von 62 in das Cyclobutenyl-Kation 33h an (I), so kann der weitere Reaktionsablauf analog Schema XI interpretiert werden.

Nach Variante II könnte zunächst eine zwar thermisch nicht erlaubte, aber unter den Reaktionsbedingungen erzwungene disrotatorische Öffnung des Cyclobutenrings <sup>76)</sup> in 62 zum Oxacyclooctatrien 64 erfolgen. Von Cyclooctatrienen ist bekannt, daß sie mit Bicyclo-[4.2.0]-octadienen im Gleichgewicht stehen <sup>77)</sup>. Nimmt man ein entsprechendes Verhalten von 64 an, so führt dies zum Bicyclus 65, der in einer Cycloreversion unter Abspaltung von CSI dann das Benzol 12 liefert.

Schema XXVI



Schließlich könnte als Primärschritt auch eine Cope-Umlagerung <sup>78-80</sup>) von **62** angenommen werden (III). Der dabei resultierende isomere Bicyclus **66** geht dann, genau wie **62**, in das Cyclooctatrien **64** über; da Phenylsubstituenten an

der 3,4-Position des Cyclobutensystems die Ringöffnung stark begünstigen <sup>34,44-47)</sup>, sollte die Umlagerung 66 → 64, verglichen mit 62 → 64, allerdings bedeutend leichter erfolgen.

Akzeptiert man die Cope-Umlagerung von 62 trotz der ungünstigen Geometrie, als denkbare Möglichkeit (wofür es Anhaltspunkte gibt <sup>60)</sup>), so sollte Variante III gegenüber II favorisiert sein.

Zur Reaktion von 11a mit CSI kann zusammenfassend festgestellt werden:

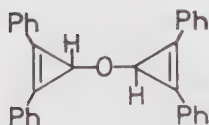
- Die Bildung eines  $\beta$ -Lactams wird nicht beobachtet.
- Es wird ein 1,6-Dipol <sup>81)</sup> (33h) durchlaufen, der als Vorstufe von 62 bzw. 63 zu betrachten ist.
- In einer Konkurrenzreaktion erfolgt der nukleophile Angriff auf die Cyclobutenyleinheit in 33h durch die o-Position des endständigen Phenylsubstituenten des Vinylrestes (→ 63) sowie durch den Carbonylsauerstoff der N-Chlorsulfonylisocyanatgruppe (→ 62); dabei werden nur diejenigen Produkte (62, 63) beobachtet, bei denen der Ringschluß über die 3-Position des Cyclobutenylsystems erfolgt ist. Dies erscheint auch thermodynamisch günstiger, da so die Konjugation zwischen den beiden Phenylresten in der Cyclobuteneinheit gewahrt bleibt.
- CSI fungiert u.U. als Katalysator der Umlagerung 11a → 12

II. Synthese und Eigenschaften neuer funktioneller  
Cyclopropenderivate

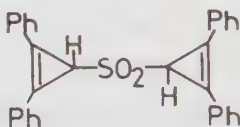
II. 1. Darstellung von 3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropenen  
aus gekoppelten Cyclopropensystemen

II. 1.1. Allgemeines

Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden mit dem 3,3'-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-äther (67) und dem 3,3'-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-sulfon (68) als Modellsysteme durchgeführt.



67

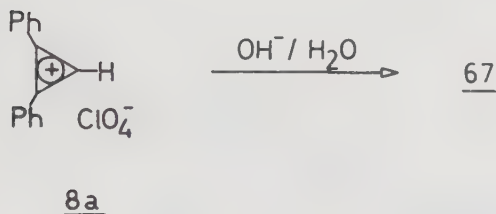


68

Dabei war das Hauptaugenmerk auf folgende Punkte gerichtet:

- Es sollte das Verhalten von 67 und 68 gegenüber Elektrophilen mit dem des Bicyclopropenyls 11a verglichen werden
- Es war zu prüfen, inwieweit sich 67 und 68 als Ausgangskomponenten zur Darstellung von 3-Halogencyclopropenen eignen.

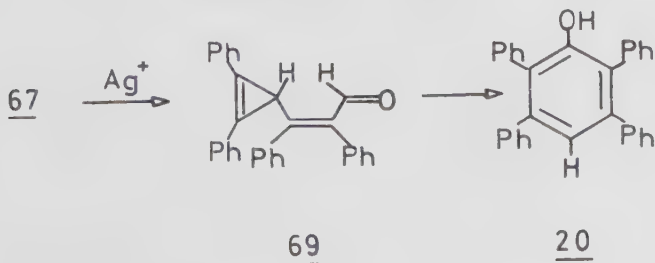
Die erstmalige Synthese des Äthers 67 gelang D.G.Farnum und M.Burr durch Hydrolyse des Diphenylcyclopropenylium-Perchlorats (8a) in schwach alkalischem Milieu <sup>82)</sup>.



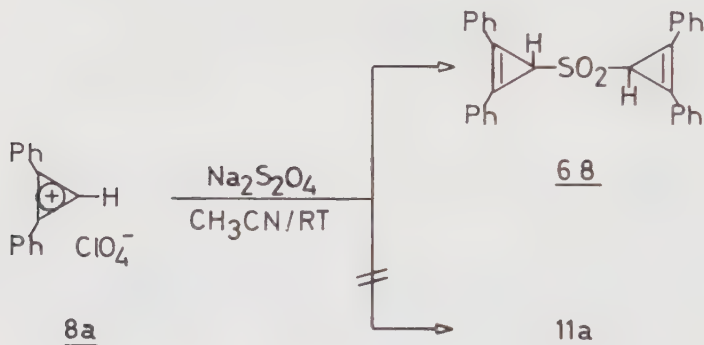
Der für die nachfolgenden Versuche eingesetzte Äther 67 wurde in einer etwas abgewandelten Form (s. experimenteller Teil) aus 8a dargestellt <sup>83)</sup>.

In einer Reihe von Reaktionen, die von R.Breslow und Mitarbeitern durchgeführt wurden, zeigt 67 das Verhalten einer maskierten Cyclopropenylium-Verbindung <sup>64,84)</sup>.

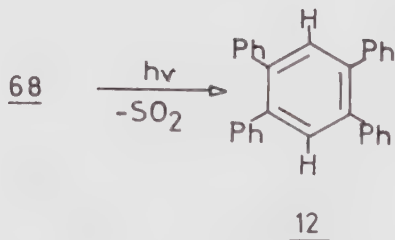
Für das Verhalten von 67 gegenüber Elektrophilen ist nur ein Beispiel bekannt <sup>1)</sup>: Unter dem katalytischen Einfluß von  $\text{Ag}^+$  geht 67 in das Phenol 20 über; als Zwischenprodukt kann dabei der Aldehyd 69 isoliert werden.



Das Sulfon 68 wurde erstmals von R.Weiss und C.Schlierf <sup>85)</sup> durch Umsetzung des Kations 8a mit Natriumdithionit dargestellt. Die erwartete reduktive Kupplung zum Bicyclopropenyl 11a fand nicht statt.



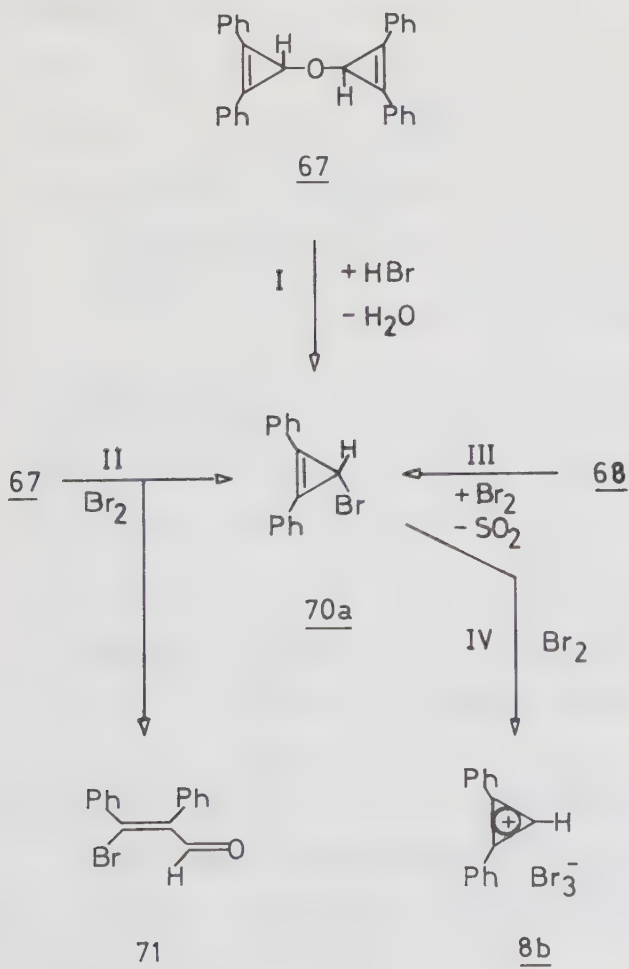
Mit Ausnahme der photochemischen Umlagerung, die unter  $\text{SO}_2$ -Eliminierung zum Benzol 12 führt, ist keine weitere Reaktion von 68 bekannt <sup>85)</sup>.



## II. 1.2. Darstellung von 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen (70a)

Die ausgehend von gekoppelten Dreiringsystemen zu 70a führenden Reaktionen sind in Schema XXVII zusammengefaßt.

Schema XXVII



## II. 1.2.1. Umsetzung des Biscyclopropenyläthers 67 mit Brom

Gibt man zu 67 in Chloroform eine äquimolare Menge Brom, so resultiert ein 1:1-Gemisch der Verbindungen 70a und 71.

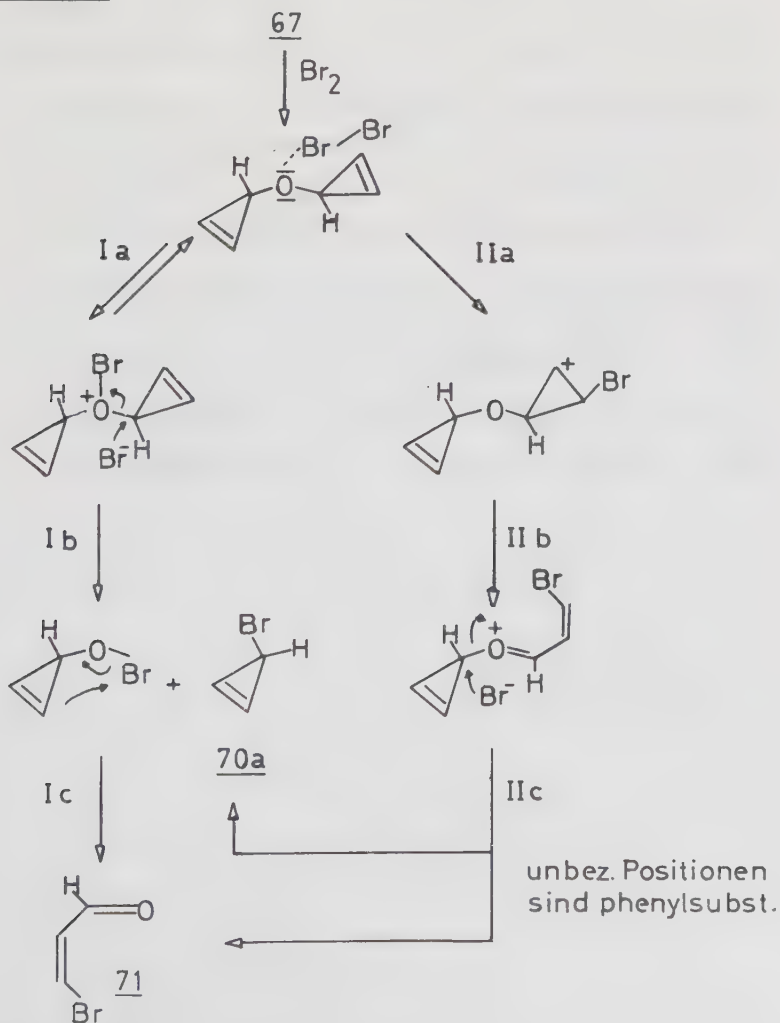
Die Trennung der beiden Komponenten kann durch fraktionierte Kristallisation mit Äther/n-Pentan erfolgen. Wenn nur 71 isoliert werden soll, erweist sich der Zusatz eines weiteren Äquivalents Brom zum Gemisch 70a/71 als günstig (IV, Schema XXVII); auf diese Weise wird 70a in das in Chloroform äußerst schwerlösliche, und damit gut abtrennbare Perbromid 8b übergeführt. Zur Darstellung des reinen Bromcyclopropens 70a eignen sich jedoch die beiden anderen in Schema XXVII aufgeführten Möglichkeiten (I, III) besser, da nur Wasser bzw. Schwefeldioxid als Nebenprodukte auftreten.

Die Strukturen 70a und 71 werden durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten bewiesen. 70a zeigt im IR-Spektrum eine für die 1,2-diphenylsubstituierte Cyclopropendoppelbindung charakteristische Bande <sup>34)</sup> bei  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Das PMR-Spektrum weist ein Singulett bei  $4.70\tau$  auf. Für Struktur 71 spricht eine Carbonylbande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum, sowie ein Singulett bei  $0.47\tau$  im PMR-Spektrum (das Aldehydproton von  $\alpha$ -Phenylzimaldehyd <sup>86)</sup> erscheint bei  $0.21\tau$ ).

8b wird durch die Elementaranalyse, eine für Diphenylcyclopropenylium-Kationen charakteristische Bande im IR-Spektrum <sup>64)</sup> und seine Unlöslichkeit in allen unpolaren Lösungsmitteln als Cyclopropenylium-Perbromid ausgewiesen.

In Übereinstimmung mit den von S.Andrae für die  $\text{Ag}^+$ -katalysierte Umlagerung von 67 zu 69 entwickelten Vorstellungen <sup>1)</sup> lassen sich 2 mechanistische Varianten (I, II) diskutieren, die die Bildung von 70a und 71 gut erklären; Schema XXVIII spiegelt diese beiden Möglichkeiten wider.

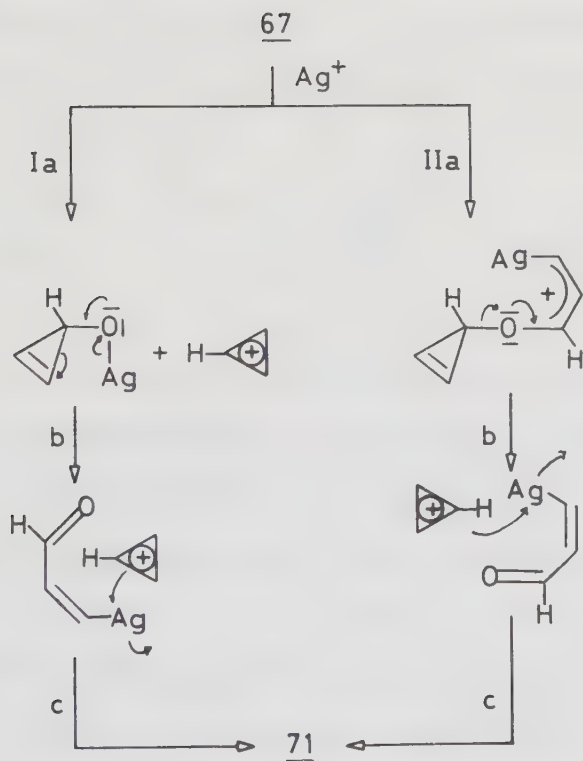
Schema XXVIII



Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Möglichkeiten (I, II) läßt sich nicht ohne weiteres treffen. Es ist denkbar, daß der Angriff am Sauerstoff die kinetisch kontrollierte und der Angriff an der Doppelbindung die thermodynamisch kontrollierte Reaktion darstellt. Geht man von dieser Annahme aus, so ist eine Differenzierung zwischen Variante I und II nur dann sinnvoll, wenn die Reaktionen Ia/IIa bzw. Ib etwa gleich schnell verlaufen. Erfolgt jedoch die Umlagerung des O-Bromproduktes in das C-Bromprodukt (Ia/IIa) wesentlich schneller als die Fragmentierung Ib, so wird ohnehin nur Weg II beschritten.

In völlig analoger Weise kann, wie Schema XXIX zeigt, die unter dem Einfluß von  $\text{Ag}^+$  verlaufende Reaktion gedeutet werden; der einzige Unterschied liegt darin, daß der durch Fragmentierung entstehende Cyclopropenyliumrest nicht durch ein externes Nukleophil abgefangen wird, sondern das im zweiten Bruchstück enthaltene  $\text{Ag}^+$  wieder verdrängt (Ic).

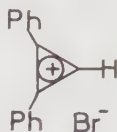
Schema XXIX



unbez. Positionen  
sind phenysubst.

## II. 1.2.2. Umsetzung von 67 mit Bromwasserstoff

Die Reaktion von 67 mit Bromwasserstoff wurde bereits 1961 von R. Breslow durchgeführt <sup>84)</sup>. Er isolierte dabei in 40%-iger Ausbeute ein Produkt der Bruttozusammensetzung  $C_{15}H_{11}Br$ , dem er die Struktur 8c zuordnete.



8c

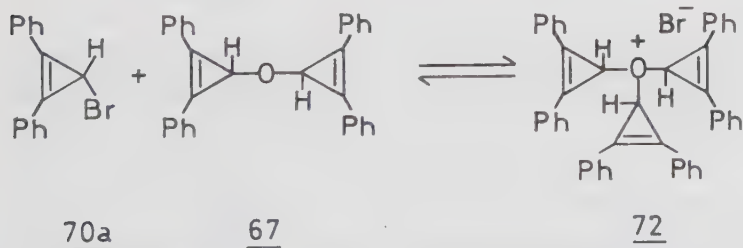
Die relativ geringe Ausbeute (die Spaltung von 67 mit Tetrafluorborwasserstoffsäure verläuft nahezu quantitativ) <sup>84)</sup> erklärte er mit dem Lösungsverhalten des Salzes.

Die Beobachtung, daß bei der Fragmentierung von 67 mit Brom eine Verbindung 70a entsteht, die alle Kriterien eines kovalenten 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropens aufweist, ließ den Breslow'schen Befund zweifelhaft erscheinen, zumal der für 8c angegebene Schmelzpunkt genau mit dem des von uns erhaltenen Produkts 70a übereinstimmt.

Um Klarheit darüber zu erlangen, ob bei der Reaktion mit Bromwasserstoff aus 67 wirklich das Kation 8c entsteht, wurde der Versuch unter den Breslow'schen Bedingungen nachvollzogen.

Leitet man in eine benzolische Lösung von 67 unter Eiskühlung trockenen Bromwasserstoff ein, so resultieren nach Maßgabe der eingesetzten Säuremenge folgende Produkte:

- Bei einem molaren Verhältnis von 1:1 in nahezu quantitativer Ausbeute das Bromcyclopropen 70a (vgl. Schema XXVII; I)
- Ein Überschuß an Säure führt zu einem nicht näher untersuchten Produktgemisch, das nach Aussage des PMR-Spektrums wahrscheinlich stereoisomere Dibromcyclopropane enthält, die aus 70a durch Anlagerung eines zweiten Äquivalents Bromwasserstoff entstanden sind.
- Ein Unterschuß an Säure bewirkt, daß 70a und 67 nebeneinander vorliegen. Im PMR-Spektrum sind jedoch nicht die beiden Singulets der Methinprotonen von 67 ( $\tau = 5.33$ ) und 70a ( $\tau = 4.70$ ) zu registrieren. Man beobachtet lediglich ein mehr oder weniger stark verbreitertes Signal zwischen 4.70 und 5.33  $\tau$ , dessen Lage direkt mit dem Mengenverhältnis 70a:67 korrelierbar ist. Wahrscheinlich stehen 70a und 69 mit dem Oniumsystem 72 im (schnellen) Gleichgewicht.



Dieses Phänomen wird anhand mehrerer Modellverbindungen in Kapitel II.5. untersucht.

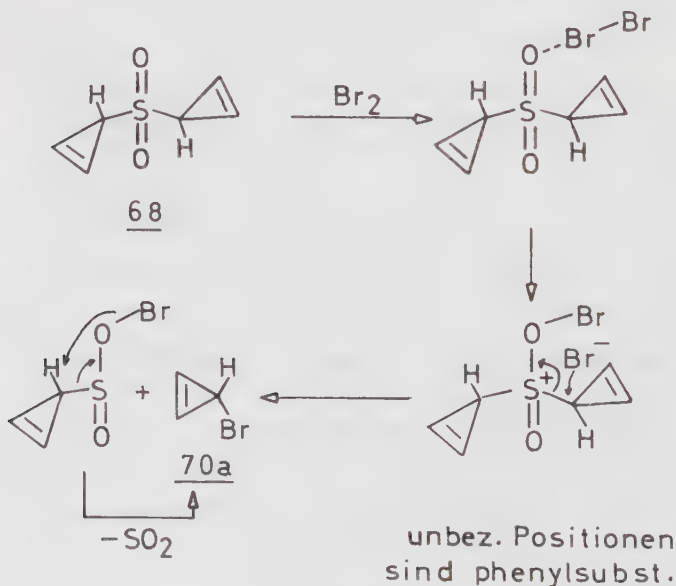
Das von Breslow (mit Ausnahme der PMR-Daten) beschriebene Kation 8c konnte von uns unter den von ihm genannten Reaktionsbedingungen nie spektroskopisch nachgewiesen oder isoliert werden.

### II. 1.2.3. Umsetzung des Biscyclopropenylsulfons 68 mit Brom

Versetzt man eine Lösung von 68 in Chloroform bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Brom, so entsteht in guter Ausbeute als alleiniges Reaktionsprodukt das Bromcyclopropen 70a (vgl. Schema XXVII; III).

Die Fragmentierung von 68 durch Brom kann durch den in Schema XXX beschriebenen Mechanismus in plausibler Weise erklärt werden.

#### Schema XXX

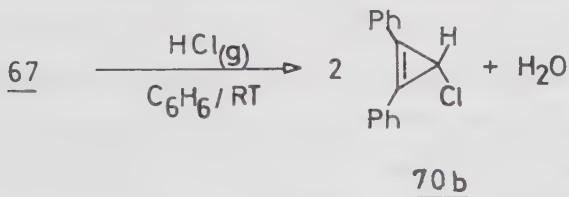


Die als starker Akzeptor wirkende Sulfongruppe verhindert also offensichtlich einen (elektrophilen) Angriff von Brom am  $\pi$ -System oder an der gespannten  $\sigma$ -Bindung des Rings.

### II. 1.3. Darstellung von 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropen

(70b)

Behandelt man den Äther 67 in Benzol bei Raumtemperatur mit überschüssigem Chlorwasserstoff, so entsteht in einer glatten, nahezu quantitativ verlaufenden Reaktion das Chlorcyclopropen 70b.

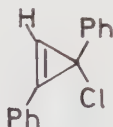


Nebenprodukte, die sich aus einem Säureangriff auf 70b ableiten, werden im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung von 67 mit Bromwasserstoff nicht gebildet.

Die Struktur von 70b ergibt sich aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum ist eine für die Cyclopropendoppelbindung charakteristische Bande <sup>34)</sup> bei  $1800 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Das PMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für phenylische Protonen (10 H) ein Singulett bei  $5.05 \tau$  (1H). Im Massenspektrum von 70b erscheint neben dem

Molpeak (schwach) eine sehr intensive Linie, die dem Diphenylcyclopropenyl-Kation zuzuordnen ist.

A. Padwa und D. Eastman<sup>87)</sup> beschreiben eine dem Chlorcyclopropen 70b isomere Verbindung 73.

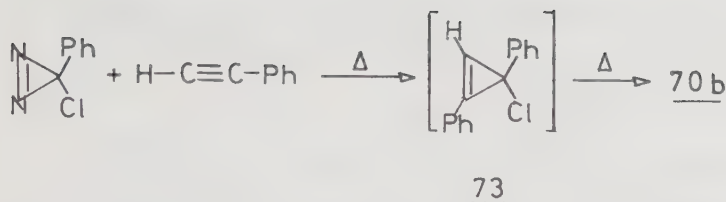


73

Interessanterweise stimmen alle physikalischen Daten von 73 mit denen von 70b überein; das bedeutet, daß es sich um ein und dieselbe Substanz handeln muß. Folgende Argumente sprechen jedoch für Struktur 70b und gegen 73:

- Ein  $\tau$ -Wert von 5.05 läßt sich eher dem Methinproton in 70b als dem Vinylproton in 73 zuordnen
- Das PMR-Spektrum zeigt für die aromatischen Protonen ein Aufspaltungsmuster, das für eine 1,2-Stellung der Phenylreste charakteristisch ist.
- Im Massenspektrum tritt Tolan und nicht Phenylacetylen als Fragment auf.

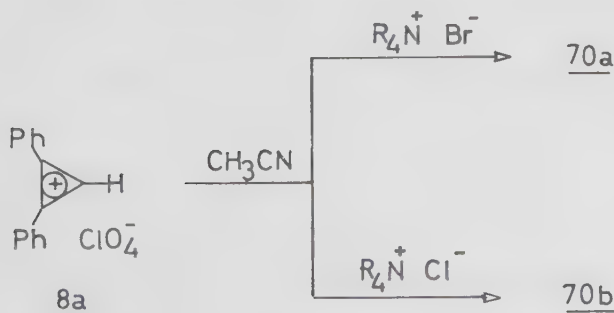
Die Zuordnung der falschen Struktur erklärt sich offensichtlich aus der von Padwa und Eastman gewählten Darstellungsmethode für 70b.



Bei der Addition des aus Phenylchlordiazirin entwickelten Carbens an Phenylacetylen resultiert in der Tat zunächst 73, das sich aber unter den Reaktionsbedingungen (die Umsetzung wurde in siedendem Benzol durchgeführt) in das thermodynamische stabilere (Konjugation zwischen den beiden Phenylresten) 70b umlagern sollte.

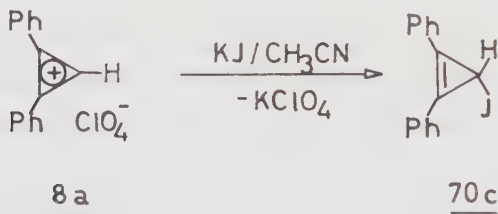
## II. 2. 3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropene aus Diphenylcyclopropenylium-Perchlorat (8a)

3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropene sind auch über das entsprechende Cyclopropenylium-Perchlorat (8a) zugänglich. So entstehen bei der Umsetzung von 8a mit Tetraalkylammoniumbromiden bzw. -chloriden die Halogencyclopropene 70a und 70b.



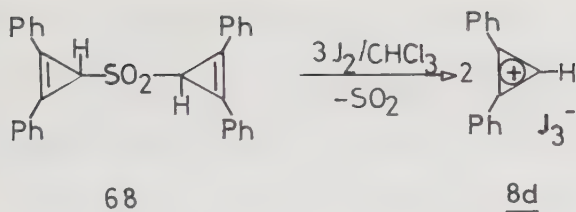
Aufgrund schlechter Ausbeuten und Aufarbeitungsschwierigkeiten ist diese Methode jedoch dem Darstellungsverfahren von 70a und 70b aus dem gekoppelten Cyclopropenen 67 und 68 deutlich unterlegen.

Die Darstellung des entsprechenden Jodcyclopropens (70c) gelingt dagegen nur über das Kation 8a. Setzt man 8a mit einem Überschuß an Kaliumjodid in Acetonitril unter Stickstoff um, so resultiert 70c in guter Ausbeute und Reinheit.



70c stellt den ersten Vertreter aus der Reihe der bislang unbekannten 3-Jodcyclopropene dar. Durch die spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 8) wird 70c als Analogverbindung zu 70a und 70b ausgewiesen.

Bei dem Versuch, 70c entsprechend 70a aus dem Sulfon 68 darzustellen, fiel in Form grünschwarz schimmernder Kriställchen nur das Perjodid 8d an.



Das Perjodid wird auch dann beobachtet, wenn man 68 und Jod im Verhältnis 1:1 einsetzt. In diesem Fall wird nicht umgesetztes Sulfons 68 zurückisoliert.

Die Struktur von 8d ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum (charakteristische Bande für das Cyclopropenylium-Kation <sup>64)</sup> bei ca.  $1460 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tabelle 8: Physikalische Daten der 3-Halogencyclopropene  
70a, 70b und 70c

| Verb.      | Schmp.<br>°C | IR (KBr) | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ | MS<br>m/e |
|------------|--------------|----------|-------------------------------|-----------|
| <u>70a</u> | 105-106      | 1800 a)  | 4.70 (s, 1H)                  | 191 b)    |
| <u>70b</u> | 82-85        | 1800 a)  | 5.05 (s, 1H)                  | 191 b)    |
| <u>70c</u> | 70           | 1800 a)  | 5.40 (s, 1H)                  | 191 b)    |

a) C=C Cyclopropen

b) Diphenylcyclopropenylium-Kation

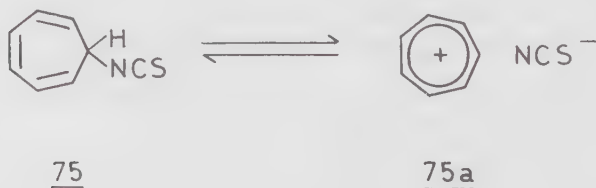
### II. 3. Eigenschaften der Halogencyclopropene 70a - 70c

Obwohl die Halogencyclopropene 70a - 70c alle Kriterien einer kovalenten Verbindung aufweisen, sollte die Dissoziation in die ionische Form unter bestimmten Bedingungen möglich sein.

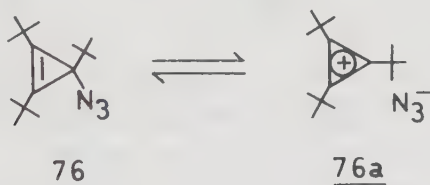
Entsprechende Beobachtungen konnten an verwandten Systemen gemacht werden. So schlagen z.B. Wulfman und Mitarbeiter (88-90) vor, daß die Temperatur- und Solvensabhängigkeit des PMR-Spektrums von Tryptylazid (74) durch folgendes Gleichgewicht erklärt werden kann.



R.Kessler und A.Walter <sup>91)</sup> gelang es, Tryptylisothiocyanat (75) und Tryptylum-isothiocyanat (75a) nebeneinander im Gleichgewicht nachzuweisen.

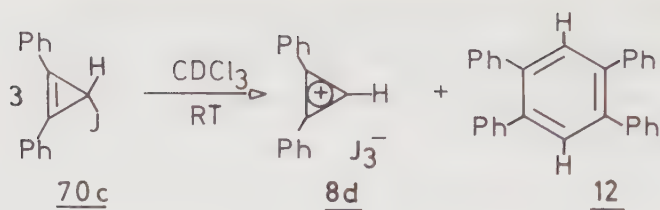


Schließlich konnte auch anhand PMR-spektroskopischer Untersuchungen von Tri-tert.-butylcyclopropenylazid (76) gezeigt werden, daß eine Dissoziation in die ionische Form (76a) eintreten kann <sup>92)</sup>.



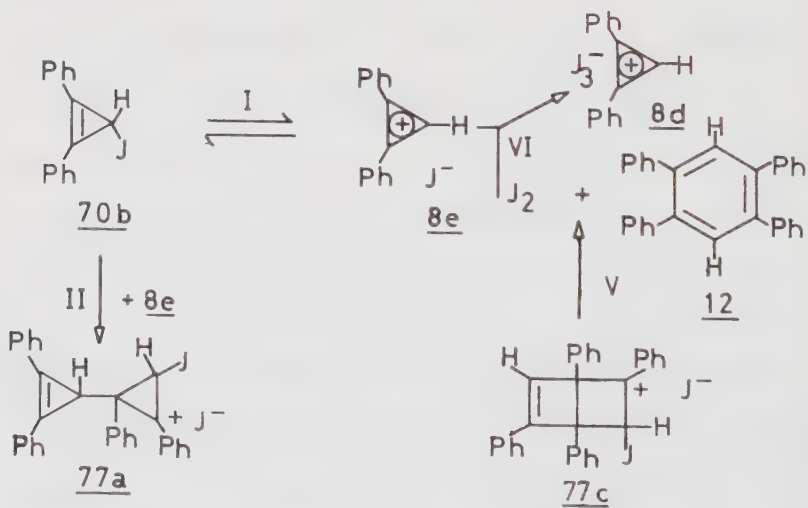
Es sollte nun für 70a - 70c untersucht werden, unter welchen Bedingungen eine Dissoziation eintritt und ob die entstehenden Cyclopropenylum-Kationen isoliert oder nur spektroskopisch nachgewiesen werden können. Falls beide Formen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das Kation die kovalente Spezies elektrophil angreift und definierte Folgeprodukte gebildet werden <sup>93)</sup>.

Während sich 70a/70b in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform selbst beim Erhitzen über längere Zeit hinweg als stabil erweisen, zeigt 70c bereits bei Raumtemperatur in Chloroform Zersetzungserscheinungen. Aus einer Lösung von PMR-spektroskopisch reinem 70c scheiden sich im Laufe mehrerer Tage grün-schwarzschimmernde Kriställchen ab; es handelt sich dabei um das Perjodid 8d (vgl. S. 97). Die Mutterlauge von 8d enthält neben Polymeren das Benzol 12.



Der im Schema XXXI skizzierte Mechanismus liefert für diesen experimentellen Befund eine plausible Erklärung.

Schema XXXI



III: analog Schema III 77b

IV und V :  
analog Schema XI

Voraussetzung für einen im Sinne von Schema XXXI ablaufenden Mechanismus ist das Gleichgewicht zwischen 70c und 8e; 70c wird dann vom Kation 8e elektrophil unter Ausbildung eines C<sub>6</sub>-Skeletts (77a) angegriffen (II). 77a lagert sich dann analog Schema III (S. 30) in 77b um (III). Der weitere Verlauf (IV/V) über 77c ist entsprechend Schema XI (S. 43) zu interpretieren. Das im Schritt V freigesetzte Jod kann dann sowohl mit 8e als auch mit 70c das Perjodid 8d bilden.

Die Beobachtung, daß in Chloroform offensichtlich nur 70c in die dissoziierte Form (8e) übergehen kann, steht im Einklang mit dem für 70a - 70c erwarteten Verhalten, wonach in dieser Reihe eine zunehmende Tendenz zur Bildung des Cyclopropenylum-Kations (abnehmende Festigkeit der C-Halogen-Bindung) bestehen sollte.

Nimmt man die PMR-Spektren von 70a - 70c im Deuteroacetonitril auf, so zeigt sich für 70a bzw. 70b gegenüber Deuterochloroform keine Veränderung, es werden nach wie vor die für das kovalente Brom- bzw. Chlorcyclopropen charakteristischen Signale beobachtet. Der Übergang auf das polarere Acetonitril genügt also offenbar noch nicht, um eine spektroskopisch beobachtbare Dissoziation von 70a/b zu bewirken.

Das Jodcyclopropen 70c hingegen zeigt in Deuteroacetonitril jedoch ein deutlich verändertes Spektrum. Das Aufspaltungsmuster der Signale für die aromatischen Protonen ist dem des Cyclopropenylum-Kations 8a sehr ähnlich. Das Singulett für das Methinproton von 70c ist genauso wenig zu beobachten wie

das Methinproton von 8e. Dieser Befund erklärt sich nur durch die Annahme eines schnellen Gleichgewichts 70c  $\rightleftharpoons$  8e.

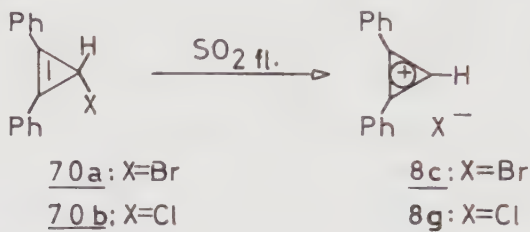
Werden die UV-Spektren von 70a/b in Acetonitril gemessen, so sind Banden zu beobachten, die nach Lage und Extinktion mit denen des Diphenylcyclopropenylum-Kations nahezu identisch sind. Daraus folgt, daß auch 70a/b in Acetonitril fast völlig dissoziieren können; Voraussetzung dazu ist aber offensichtlich eine genügend große Verdünnung. (Zur Messung der UV-Spektren wurden ca. 0.5 mg Substanz in 10 ml Acetonitril gelöst, bei den NMR-Spektren dagegen ca. 50 mg in 0.3 ml Acetonitril)

Die UV-Spektren von 70a/b im unpolaren n-Hexan sind denen von 1,2-Diphenylcyclopropenen <sup>17)</sup> sehr ähnlich.

Tabelle 9: UV-Daten der 3-Halogencyclopropene 70a - 70c  
und des Diphenylcyclopropenylum-Fluoroborats  
(8f)

| LM<br>Verb. | CH <sub>3</sub> CN<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) | n-Hexan<br>λ <sub>max</sub> nm<br>(ε) |
|-------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <u>70a</u>  | 306<br>(24500)<br>292<br>(22400)                 | 310<br>(26300)                        |
| <u>70b</u>  | 301<br>(29600)<br>288<br>(23400)                 | 303<br>(30000)                        |
| <u>70c</u>  | 304<br>(27600)<br>291<br>(28000)                 | -                                     |
| <u>8f</u>   | 305<br>(27600)<br>291<br>(28000)                 | -                                     |

Löst man 70a und 70b in flüssigem Schwefeldioxid, so gelingt es, die völlige Dissoziation zu den Kationen 8c bzw. 8f zu erzwingen.



Die in flüssigem Schwefeldioxid aufgenommenen PMR-Spektren von 8c und 8g sind nahezu identisch mit dem in Deuteroacetonitril gemessenen Spektrum des Perchlorats 8a. Läßt man das Schwefeldioxid bei Raumtemperatur abdampfen, so zeigen die IR-Spektren der verbleibenden Rückstände wieder das Vorliegen der kovalenten Verbindungen 70a/b an.

Aus Abbildung 1-2 ist ersichtlich, wie sich das PMR-Spektrum von 70b verändert, wenn man von Deuterochloroform auf Schwefeldioxid als Solvens übergeht. Zum Vergleich ist das Spektrum des Diphenylcyclopropenylum-Perchlorats (8a) angegeben.

Abb. 1-3: PMR-Spektren von 7Ob, 8g und 8a

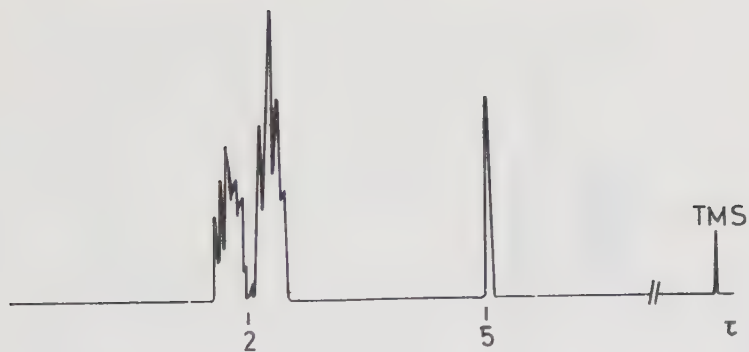


Abb. 1: 7Ob in  $\text{CDCl}_3$  (kovalente Form)

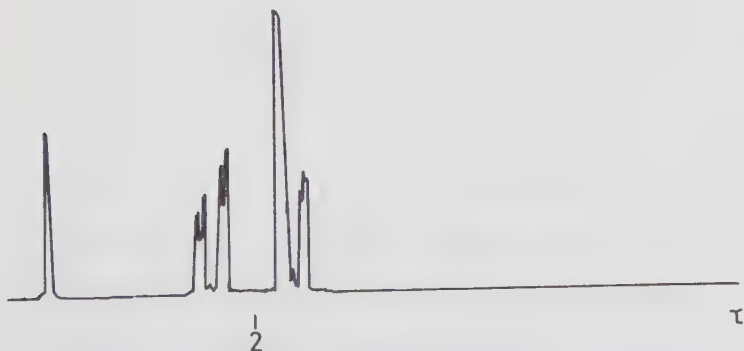


Abb. 2: 7Ob in  $\text{SO}_2$  ( $-40^\circ\text{C}$ ), liegt als Kation 8g vor

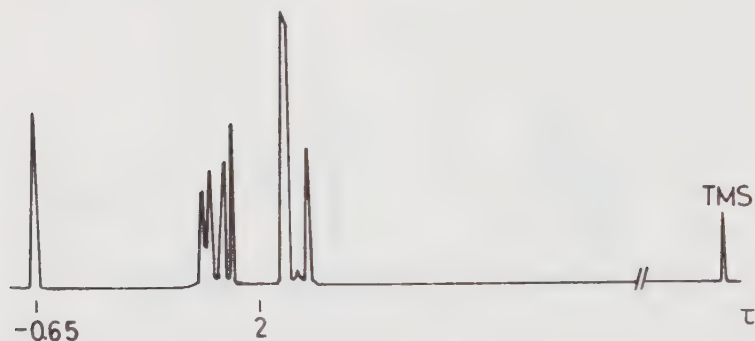


Abb. 3: Diphenylcyclopropenylium-Perchlorat (8a) in  $\text{CD}_3\text{CN}$

In den 3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropenen stehen gut geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese weiterer funktioneller Cyclopropenderivate zur Verfügung.

70a - 70c zeigen sich in dieser Hinsicht den Cyclopropenylium-Kationen 8a und 8f deutlich überlegen:

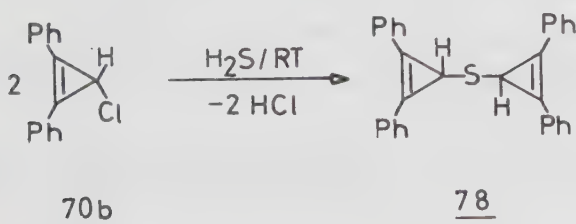
- Die kovalenten 3-Halogencyclopropene (70a - 70c) gestatten aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit einen homogenen Reaktionsablauf in allen unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Cyclopropenylium-Kationen (8a, 8f) dagegen lösen sich nur in polaren Solventien wie Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, wobei letztere nur durch wässriges Aufarbeiten aus dem Reaktionsgemisch wieder entfernt werden können.

- Bei einer Reihe von Substitutionsreaktionen an der 3-Position von 70a bzw. 70b sollten nur gasförmige Nebenprodukte entstehen (vgl. Kapitel II.4.).

II. 4. 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropen als Ausgangskomponente zur Darstellung neuer schwefel- und phosphorhaltiger Cyclopropenderivate

II. 4.1. 3,3'-Bis-(1,2'-diphenylcyclopropenyl)-thioäther  
(78)

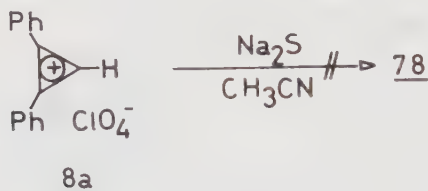
Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 70b in Tetrachlorkohlenstoff ein, so entsteht in einer PMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeute von ca. 65% neben polymerem Material der Thioäther 78.



Die Struktur von 78 wird durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten gesichert. Im IR-Spektrum erscheint eine Bande bei ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  (charakteristisch für die diphenylsubstituierte Doppelbindung in Cyclopropenen<sup>34)</sup>) und das PMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\tau = 6.25$  (2H).

78 stellt das erste Beispiel für die bislang unbekannten 3,3'-Biscyclopropenyl-thioäther dar.

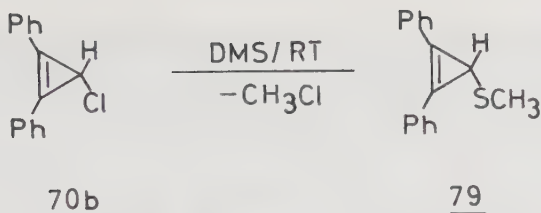
Vorangegangene Versuche, 78 aus dem Diphenyl-cyclopropenylum-Perchlorat (8a) und Natriumsulfid darzustellen, schlugen dagegen fehl.



Neben polymerem Material tritt bei dieser Reaktion lediglich das Sauerstoff-Analoge zu 78, der Biscyclopropenyläther 67, in geringer Ausbeute auf. Dies ist auf den Wassergehalt des Natriumsulfids und der damit verbundenen Hydrolyse zurückzuführen. Das dadurch erzeugte schwach alkalische Milieu ist dann für die Bildung von 67 (aus 8a) verantwortlich <sup>82)</sup>.

#### II. 4.2. 3-Methylmercapto-1,2-diphenylcyclopropen (79)

Aus der Umsetzung von Dimethylsulfid (DMS) mit dem 3-Chlor-cyclopropen 70b entsteht nahezu quantitativ das Mercaptocyclopropen 79. Die Reaktion, bei der DMS auch gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, verläuft bei Raumtemperatur und innerhalb weniger Minuten.



Als einziges Nebenprodukt entsteht gasförmiges Methylchlorid. Die Struktur von 79 wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 79

| IR (KBr)                 | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ | MS<br>m/e |
|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1800 cm <sup>-1</sup> a) | 6.53 (s, 1H)<br>7.92 (s, 3H)  | 238 b)    |

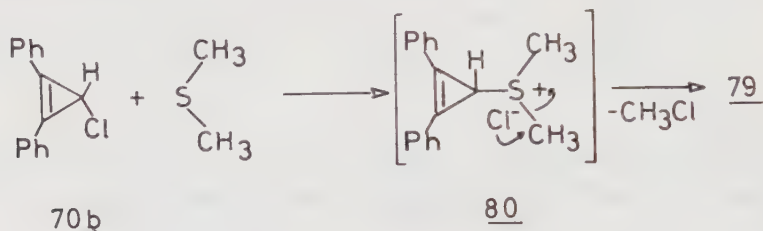
a) C=C Cyclopropen

b) M<sup>+</sup>

Bemerkenswert bei dieser Reaktion ist die Leichtigkeit, mit der der Bruch der C-S-Bindung erfolgt.

Wie aus einer Reihe von Literaturbeispielen hervorgeht <sup>94)</sup>, kann die Spaltung dieser Bindung in Thioäthern im allgemeinen nur unter weitaus drastischeren Bedingungen erreicht werden.

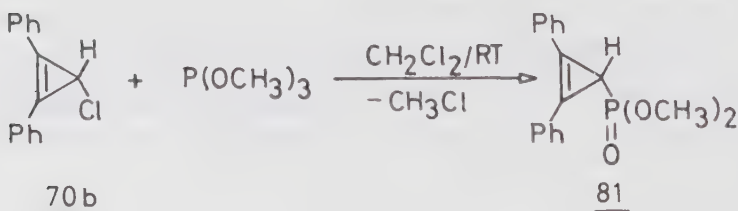
Es ist naheliegend, die Bildung von 79 aus 70b und Dimethylsulfid über ein intermediär auftretendes Sulfoniumsalz (80) zu erklären:



Das im unpolaren DMS stark nukleophile Chlorid-Ion kann dann in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am Methyl-Kohlenstoff unter Bildung von Methylchlorid den Thioäther 79 freisetzen.

#### II. 4.3. 1,2-Diphenylcyclopropen-3-phosphonsäure-dimethylester (81)

Versetzt man das 3-Chlorcyclopropen 70b in Methylenchlorid mit einer äquimolaren Menge an Trimethylphosphit, so bildet sich bereits bei Raumtemperatur in guter Ausbeute der Phosphonester 81 nach dem Muster einer Michaelis-Arbusov-Reaktion (95-99).



Der entsprechende Äthylester ist von russischen Autoren <sup>100)</sup> durch Umsetzung des von R.Breslow beschriebenen Diphenylcyclopropenylum-Bromids (8c) <sup>84)</sup> mit Triäthylphosphit dargestellt worden.

Die Struktursicherung des als hellgelbes Öl anfallenden Phosphonesters 81 gelingt über das PMR-Spektrum (Abb. 4). Das Methinproton in 3-Position erscheint als Dublett bei  $7.80\tau$  ( $J_{\text{PCH}} = 44.0 \text{ Hz}$ ). Der hohe Wert für die Kopplungskonstante ist charakteristisch für Cyclopropene, die einen über ein Phosphor-Atom gebundenen Rest in der 3-Position verfügen <sup>101)</sup>. Die Protonen der beiden Methoxygruppen geben ebenfalls Anlaß zu einem Dublett ( $\tau = 6.30$ ;  $J_{\text{POCH}} = 10.8 \text{ Hz}$ ). Die aromatischen Protonen zeigen ein für 1,2-diphenylsubstituierte Cyclopropene charakteristisches Aufspaltungsmuster.

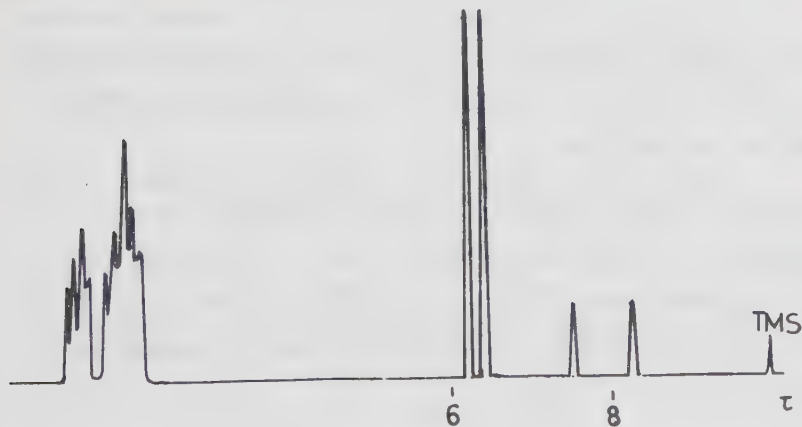


Abb. 4 : PMR-Spektrum von 81 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ )

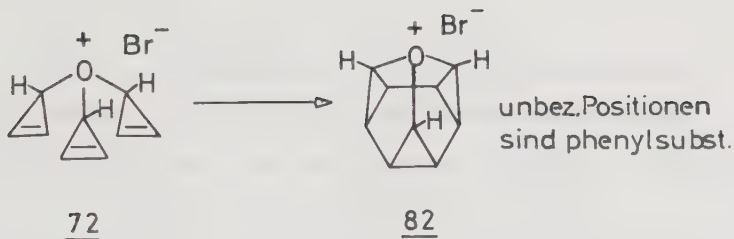
II. 5. Zum Auftreten von cyclopropenylsubstituierten  
Oxonium- und Sulfoniumsystemen bei der Umsetzung  
von 70b mit den Äthern 67, 78 und 79

II. 5.1. Allgemeines

Die Beobachtung, daß ein Gemisch aus dem Äther 67 und dem 3-Bromcyclopropen 70a im PMR-Spektrum nicht die getrennten Signale für die Methinprotonen der beiden Einzelkomponenten erkennen läßt (vgl. S. 91), sondern ein verbreitertes Signal dazwischen zeigt, deutet auf eine intermolekulare Austauschreaktion zwischen 67 und 70a hin. Dabei kann das intermediäre Auftreten eines Tricyclopropenyl-Oxoniumbromids (72) angenommen werden.

Es sollten nun Austauschreaktionen dieser Art anhand mehrerer Modellsysteme untersucht werden; darüber hinaus war zu prüfen, ob ev. die Möglichkeit besteht, eines der "Onium-Salze" in Substanz zu isolieren.

Durch die relativ starke konformative Fixierung der Cyclopropenylreste in derartigen Systemen (z.B. 72), eröffnet sich die Möglichkeit einer  $[\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s]$ -Cycloaddition, was im Falle von 72 zu einem sauerstoffverbrücktem Trishomobenzol (82) führen würde.

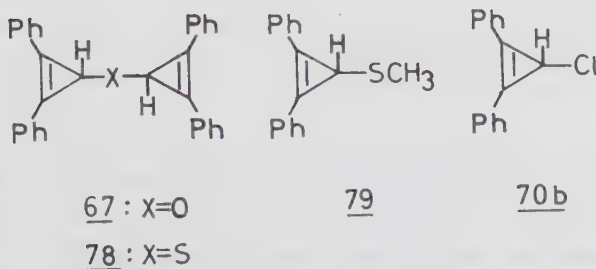


Ersetzt man in 82 den Sauerstoff durch eine Methingruppe, so gelangt man zum Diademan, einem verbrückten Vertreter aus der Reihe der Trishomobenzole <sup>102)</sup>.

Für die nachfolgenden Versuche wurden neben dem Biscyclopropenyläther 67 auch die Thioäther 78 und 79 als Modellsubstanzen eingesetzt. Letztere schienen in Hinblick auf eine ev. Isolierung von "Onium-Zwischenstufen" besonders günstig, da Sulfonium-Salze stabiler als Oxonium-Salze sind.

Als elektrophile Komponente wurde in allen Versuchen das präparativ gut zugängliche 3-Chlorcyclopropen 70b verwendet.

## II. 5.2. Umsetzung von 70b mit den Äthern 67, 78 und 79



Stellt man aus dem Äther 67, sowie den Thioäthern 78 und 79 und dem Chlorcyclopropen 7Ob Gemische verschiedener molarer Zusammensetzung her, so lassen die bei  $+40^{\circ}\text{C}$  aufgenommenen PMR-Spektren bei allen Versuchen aufgrund eines mehr oder minder stark verbreiterten, im Methinbereich erscheinenden Signals auf intermolekulare Austauschreaktionen schließen. Eine Temperaturabhängigkeit (innerhalb relativ enger Grenzen) ist nicht zu beobachten. So sind z.B. die bei  $+40^{\circ}\text{C}$  und  $-40^{\circ}\text{C}$  gemessenen Spektren eines Gemisches aus 67 und 7Ob völlig identisch. In den nachfolgenden Abbildungen 5 - 7 sind die PMR-Spektren (in Deuteriochloroform;  $+40^{\circ}\text{C}$ ; Methinbereich) verschieden zusammengesetzter Gemische jeweils eines Äthers aus der Reihe 67, 78, 79 und dem Chlorcyclopropen 7Ob wiedergegeben.

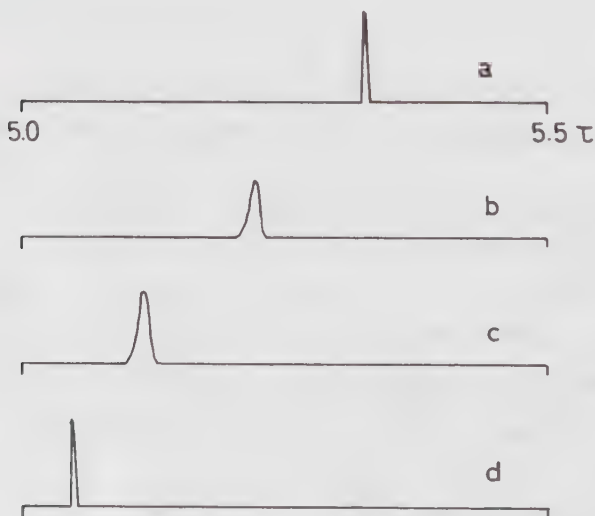


Abb. 5a-d: PMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ; Methinbereich) von 67 (a), 67:7Ob = 1:1 (b), 67:7Ob = 1:3 (c) und 7Ob (d)

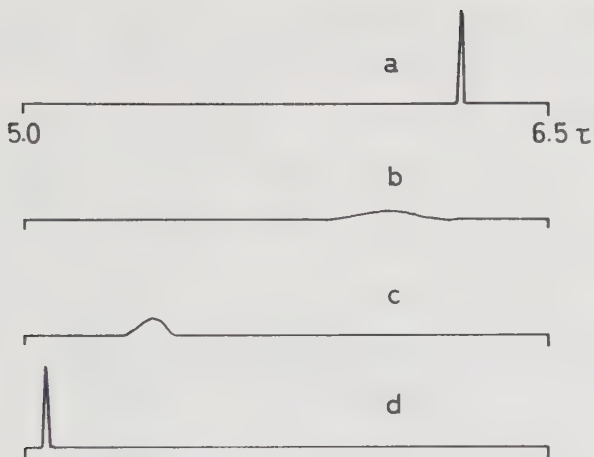


Abb. 6a-d: PMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ; Methinbereich) von 78(a),  
78:70b = 1:1 (b), 78:70b = 1:3.5 (c) und 70b(d)

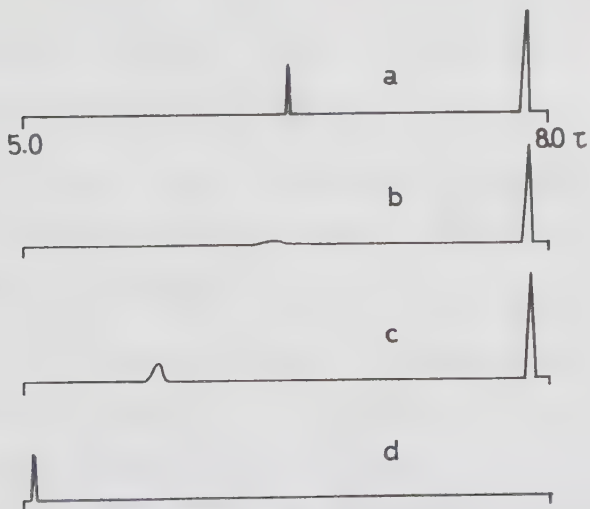


Abb. 7a-d: PMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ; Methinbereich) von 79(a),  
79:70b = 10:1 (b), 79:70b = 1:1 (c) und 70b(d)

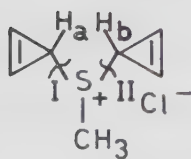
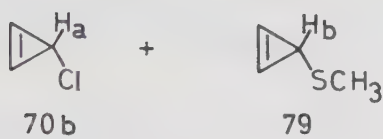
### II. 5.3. Interpretation der PMR-spektroskopischen Befunde

Die oben abgebildeten PMR-Spektren lassen sich durch die Annahme von intermolekularen Austauschreaktionen erklären. Die Signalformen zeigen, daß der Koaleszenzpunkt bereits überschritten ist und der Anfangsbereich eines schnellen Austausches vorliegt. Aus der Breite der Signale ist ersichtlich, daß die Lebensdauer der Einzelkomponenten (70b, bzw. 67, 78 und 79) vergleichbar ist mit derjenigen der Spinzustände.

Für ein 1:1-Gemisch aus 70b ( $\nu_A$ ) und 79 ( $\nu_B$ ) registriert man ein Signal bei  $(\nu_A + \nu_B)/2$  (vgl. Abb. 7c), für ein entsprechendes Gemisch aus 70b und 67 ( $\nu_B$ ) bzw. 78 ( $\nu_B$ ) bei  $(\nu_A + 2\nu_B)/3$ . Dies deutet auf den periodischen Wechsel der Larmorfrequenz eines Kerns zwischen 2 Werten  $\nu_A$  und  $\nu_B$  hin. Im vorliegenden Fall handelt es sich jedoch um eine kompliziertere Austauschreaktion, bei der wahrscheinlich noch eine weitere Spezies, nämlich ein Oxonium- bzw. Sulfoniumion, im Gleichgewicht auftritt. Da aber die Lage der jeweils beobachteten Signale einer Mittelung der Signale der Einzelkomponenten 70b sowie 67, 78 und 79 entspricht, ist vermutlich die Stationärkonzentration des "Onium-Systems" nur gering; anderenfalls käme dies in einer Abweichung von den Werten  $(\nu_A + \nu_B)/2$  bzw.  $(\nu_A + 2\nu_B)/3$  zum Ausdruck. Damit diese erkennbar würde, müßte allerdings die Frequenz  $\nu_C$  der Methinprotonen am betreffenden "Onium-System" deutlich von  $\nu_A$ ,  $\nu_B$  bzw. vom jeweiligen Mittelwert abweichen; ob dies der Fall ist, kann jedoch nicht ohne weiteres vorausgesagt werden.

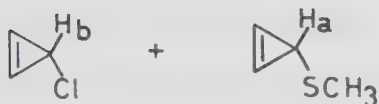
Schema XXXII verdeutlicht den Mechanismus der in Kapitel II.5.2. beschriebenen Austauschphänomene anhand des Systems 70b/79.

Schema XXXII



83

unbez. Positionen  
sind phenylsubst.



70b

79

Es handelt sich also um einen degenerierten Prozeß mit einem Sulfoniumion 83 als Zwischenstufe. Formal findet ein 50%iger Austausch der Methinprotonen statt, obwohl in keinem Reaktionsschritt eine C-H-Bindung gespalten wird. Der Vorgang kann als eine "Umcyclopropenylierung" im Sinne einer  $S_E$ -Reaktion betrachtet werden.

#### II. 5.4. Versuche zur Isolierung von tricyclopropenyl-substituierten "Onium-Systemen"

Entfernt man aus Lösungen, die ein 1:1-Gemisch aus 70b/67 oder 70b/78 enthalten, das Solvens, so zeigen die IR-Spektren der verbleibenden Rückstände das Vorliegen der reinen Einzelkomponenten an; zusätzliche Banden, die auf ein Oxonium- bzw. Sulfoniumsalz hinweisen, werden nicht beobachtet.

Versuche, die gewünschten Salze durch Ausfällung mit unpolaren Lösungsmitteln aus dem Gleichgewicht zu entfernen, scheiterten ebenfalls.

Dies deutet auf eine zu geringe Stationärkonzentration an intaktem "Onium-System" hin.

Die Einführung eines nicht oder nur wenig nukleophilen Anions (wie z.B. Perchlorat oder Hexachloroantimonat) sollte den Oxonium- und Sulfoniumsalzen eine erhöhte Stabilität (keine  $S_N1$ -Reaktion möglich) verleihen.

Daher wurden 67 und 78 auch mit dem Diphenylcyclopropenylium-Kation (8a) umgesetzt. Die (wegen der Schwerlöslichkeit von 8a in Chloroform) in Acetonitril durchgeführten Reaktionen nahmen jedoch nicht den gewünschten Verlauf; es kam lediglich

zur Bildung polymerer Produkte. Dieser Befund kann auf folgende Weise erklärt werden:

Wie bereits erwähnt, besitzt der Äther 67 mit dem Sauerstoff und der Cyclopropendoppelbindung 2 nukleophile Zentren. Der Angriff eines Elektrophils kann nun kinetisch kontrolliert am Sauerstoff und thermodynamisch kontrolliert an der Doppelbindung erfolgen.

Ein sich im Gleichgewicht vom Äthersauerstoff lösendes Diphenylcyclopropenyl-Kation kann sich nun folgendermaßen verhalten:

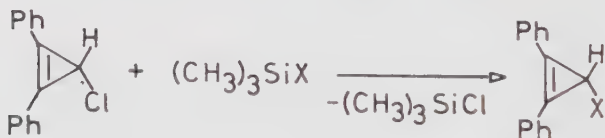
- 1) Ist das Gegenion ein starkes Nukleophil, so erfolgt eine Rekombination mit dem Kation und der Angriff an der Doppelbindung unterbleibt.
- 2) Ist das Gegenion nicht oder nur schwach nukleophil, wird die Konkurrenzreaktion an der Doppelbindung zum Zuge kommen.

Für 70b sollte nun Fall 1) und für 8a Fall 2) eintreten. Letzterer führt offensichtlich zur Bildung undefinierter Folgeprodukte.

Versetzt man 1:1-Gemische von 70b/67 bzw. 70b/78 mit Antimonpentachlorid, so bildet sich zwar spontan ein schwerlöslicher Niederschlag, es handelt sich dabei aber nicht um die Oxonium-/Sulfonium-Hexachloroantimonate, sondern vielmehr um das entsprechende Diphenylcyclopropenylsalz.

## II. 6. Umsetzung des Chlorcyclopropens 7Ob mit funktionellen Silylderivaten

Mit dem präparativ leicht zugänglichen 7Ob und funktionellen Silylverbindungen stehen gut geeignete Ausgangskomponenten zur Synthese neuer Cyclopropenderivate zur Verfügung. So gelingt es, in glatten, bei Raumtemperatur verlaufenden Reaktionen mehrere funktionelle Gruppen in die 3-Position von 7Ob einzuführen; als Nebenprodukt tritt dabei stets Trimethylsilylchlorid auf.



X=N<sub>3</sub> : 84

X=NCS: 85

X=CN : 86a

X=NC : 86b

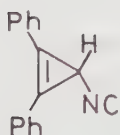
Die Cyclopropenderivate 84 <sup>103)</sup> und 86a <sup>86)</sup> lassen sich auch aus dem Diphenylcyclopropenylm-Perchlorat und anorganischen Aziden bzw. Cyaniden darstellen. Diese Variante erfordert allerdings polare Lösungsmittel wie Acetonitril oder Dimethylformamid und meist wässriges Aufarbeiten; außerdem sind geringe Ausbeuten und relativ unsaubere Rohprodukte in Kauf zu nehmen.

Die Umsetzung von 7Ob mit einer äquimolaren Menge an Trimethylsilylazid <sup>104)</sup> führt bei Raumtemperatur in nahezu 100%iger Ausbeute zum Cyclopropenylazid 84. Das PMR-Spektrum des Rohprodukts weist als einziges nichtphenylisches Signal ein Singulett bei  $\tau = 6.02$  (1H) auf, und ist identisch mit dem Spektrum einer authentischen Probe von 84.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildet sich aus 7Ob und Trimethylsilylisothiocyanat <sup>105)</sup> das Cyclopropenderivat 85. Das Methinproton erscheint bei  $\tau = 5.93$ ; das Aufspaltungsmuster der Signale für die aromatischen Protonen ist mit dem von 84 nahezu identisch.

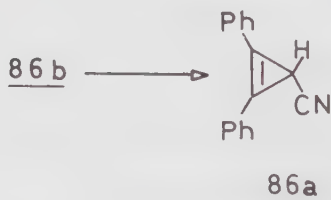
Während die Bildung von 84 bzw. 85 innerhalb weniger Minuten vonstatten geht, zeigt das PMR-Spektrum eines 1:1-Gemisches aus 7Ob und Trimethylsilylcyanid <sup>106)</sup> nach ca. 30 Minuten fast ausschließlich nicht umgesetztes 7Ob an. Erst nach ca. 4 Tagen ist das Singulett des Methinprotons von 7Ob völlig zugunsten eines neuen Singuletts bei  $\tau = 7.46$  verschwunden; es handelt sich bei dieser Verbindung um das in der Literatur beschriebene Cyclopropenylcyanid 86a.

Gibt man zu 7Ob jedoch einen größeren Überschuß an Trimethylsilylcyanid, so lassen sich im PMR-Spektrum neben nicht umgesetztem 7Ob ( $\tau = 5.05$ ) bereits nach kurzer Zeit 2 weitere Signale bei  $\tau = 6.24$  und  $\tau = 7.46$  registrieren; letzteres erscheint in geringer Intensität und ist 86a zuzuordnen. Bei der Verbindung, die das Singulett bei  $\tau = 6.24$  aufweist, dürfte es sich um das Isonitril 86b handeln.



86b

Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß im ca. 7 Stunden später aufgenommenen PMR-Spektrum der Reaktionsmischung das Singulett bei  $\tau = 6.24$  fast völlig verschwunden ist und das Cyanid 86a ( $\tau = 7.46$ ) nun das Hauptprodukt darstellt; offensichtlich ist eine Umlagerung von 86b in 86a eingetreten.



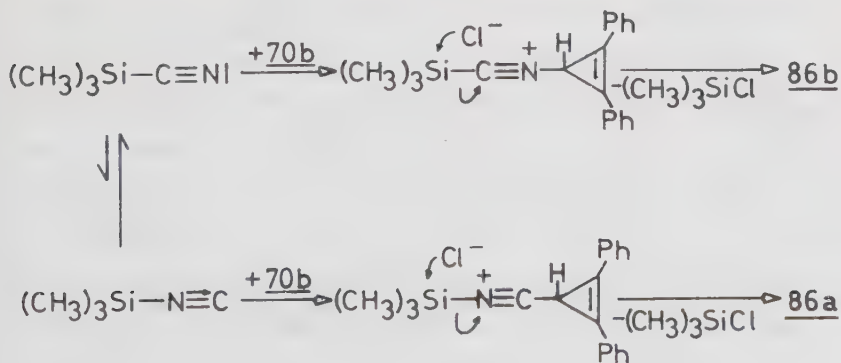
86a

Die Bildung von 86a/86b aus 70b und Trimethylsilylcyanid verläuft vergleichsweise langsam; eine Konzentrationserhöhung an Trimethylsilylcyanid wirkt beschleunigend, was im Einklang mit einem bimolekularen Ablauf steht. Primär entsteht dabei das Isocyanid 86b als Hauptprodukt, das sich dann langsam nach einem unimolekularen Mechanismus <sup>107-109</sup> in 86a umlagert.

Zum Verständnis dieser Reaktion muß erwähnt werden, daß das eingesetzte Cyanotrimethylsilan im Gleichgewicht neben der Cyanid- auch die Isocyanid-Form enthält <sup>110)</sup> wobei erstere dominiert.

Aufgrund dieses Sachverhalts läßt sich auch verstehen, daß zunächst neben viel 86b nur wenig 86a gebildet wird. Wie aus Schema XXXIII ersichtlich ist, kann die direkte Bildung von 86a durch einen Angriff von 70b auf das C-Atom (Carbanion-Charakter) der Isocyanid-Form erklärt werden; 86b hingegen resultiert aus einer Reaktion von 70b am N-Atom der Cyanid-Form.

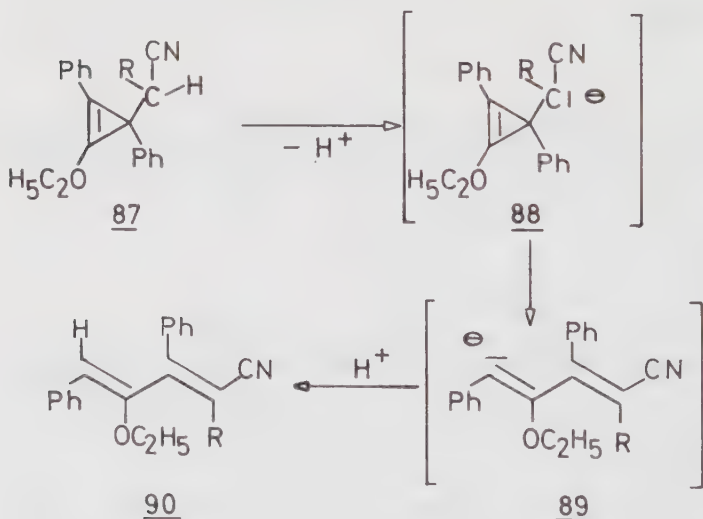
Schema XXXIII



II. 7. Synthese und Eigenschaften von 3-Amino-  
1,2-diphenylcyclopropenen

II. 7.1. Allgemeines

Cyclopropene, die in  $\alpha$ -Position zum Dreiring eine hohe Elektronendichte in Form von negativer Ladung oder freien Elektronenpaaren aufweisen, neigen zur Ringöffnung. So erleidet z.B. das bei der Deprotonierung des Cyclopropenderivats 87 erzeugte Cyclopropenylcarbinyl-Anion 88 eine Ringöffnung zum Dienyl-Anion 89; anschließende Protonierung liefert dann das Dien 90 <sup>18)</sup>.



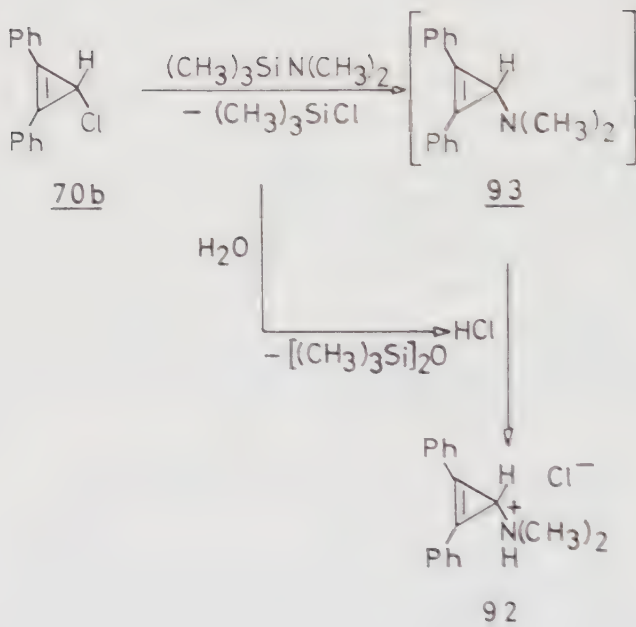
Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind Cyclopropenylcarbinyl-Anionen iso- $\pi$ -elektronisch zu 3-Aminocyclopropenen, was für diese eine gleichermaßen hohe Ringöffnungstendenz erwarten läßt. Im Folgenden sollte nun versucht werden, einige Vertreter aus dieser bislang unbekannten Substanzklasse darzustellen; darüber hinaus war zu prüfen, inwieweit die Neigung zur Ringöffnung durch Variation der Reste am Stickstoff zu beeinflussen ist.

II. 7.2. Synthese und Eigenschaften von 3-Dimethylamino-  
1,2-diphenylcyclopropen (93)

II. 7.2.1. Darstellung des Hydrochlorids (92) von 93

Versetzt man eine Lösung des Chlorcyclopropens 70b in Äther mit der äquimolaren Menge an Trimethylsilyl-dimethylamin (91) so bildet sich spontan ein farbloser Niederschlag, der beim Absaugen an der Luft zerfließt. Unter Stickstoff läßt sich ein feinkristallines Pulver isolieren, das in Wasser gut löslich ist.

Aufgrund der physikalischen Daten (vgl. Tabelle 11) und der Elementaranalyse konnte die Substanz als Hydrochlorid 92 des gewünschten Amins 93 identifiziert werden.



Obwohl der bei dieser Reaktion als Lösungsmittel verwendete Äther nach den üblichen Standardvorschriften absolutiert worden war, enthielt er offensichtlich noch genügend Wasser, um das als Nebenprodukt gebildete Trimethylsilylechlorid zu hydrolysieren; der dabei entstehende Chlorwasserstoff liefert dann mit dem Amin 93 das Hydrochlorid 92.

Tabelle 11: Physikalische Daten von 92

|                                                                            |                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Schmp.<br>$t_c$                                                            | 145 - 147                                                                   |
| IR (KBr)<br>$cm^{-1}$                                                      | 2400 a), 1840 b)                                                            |
| PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>$\tau$<br>PMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | 5.87 (s, 1H); 7.33 (d, 6H); $J_{HH} = 5.0$ Hz<br>6.13 (s, 1H); 8.03 (s, 6H) |
| UV (CH <sub>3</sub> CN)<br>$\lambda$ max nm ( $\epsilon$ )                 | 289 (19230)<br>301 (26920)<br>317 (21670)                                   |
| MS<br>$m/e$                                                                | 235<br>191 c)                                                               |

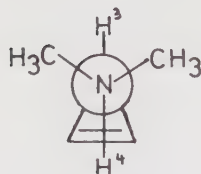


b) C=C Cyclopropen

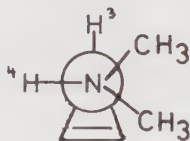
c) Diphenylcyclopropenylium-Kation

Die in Tabelle 11 zusammengestellten IR-, UV- und MS-Daten stehen in gutem Einklang mit Struktur 92 und bedürfen keiner Interpretation. Die PMR-Daten seien jedoch kurz kommentiert. Die Tatsache, daß in Deuterochloroform die Protonen der Dimethylaminogruppe als Dublett erscheinen, für das Methinproton in 3-Position jedoch ein Singulett beobachtet wird, läßt sich durch folgende Annahme erklären:

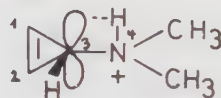
92 liegt in einer Konformation vor, bei der die  $H^3-C-N-H^4$ -Kopplung aufgrund eines Diederwinkels von  $90^\circ$  nicht mehr zu beobachten ist.



(a)



(b)



(c)

Der Grund dafür, daß nicht die an sich stabilere Konformation (a), sondern (b) bevorzugt im Konformeren-Gleichgewicht vertreten ist, könnte in der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke des Ammoniumprotons mit dem "Walsh-Orbital" in 3-Position liegen (c).

In Deuterobenzol hingegen registriert man sowohl für das Cyclopropen-Methinproton, als auch für die Protonen der Dimethylaminogruppe jeweils ein Singulett. Offenbar laufen in diesem Fall (ev. durch Wasserspuren bewirkte) schnelle intermolekulare Austauschreaktionen ab, die für das Zusammenbrechen der Kopplung verantwortlich sind.

Versetzt man die Lösung von 92 in Deuterochloroform mit etwas Deuteriumoxid, so geht das Dublett der Methylprotonen in ein Singulett über; dies kann als Beweis dafür gewertet werden, daß tatsächlich eine Kopplung und nicht nur eine (konformativ bedingte) Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen vorliegt.

II. 7.2.2. Deprotonierung von 92 zum 3-Dimethylamino-  
1,2-diphenylcyclopropen<sup>(93)</sup>

II. 7.2.2.1. Deprotonierung von 92 mit Natriumhydrid in  
Deuterochloroform

Gibt man zu einer Lösung von 92 in Deuterochloroform einen Überschuß an Natriumhydrid, so zeigen die unmittelbar danach aufgenommenen PMR-Spektren folgende Veränderungen an: Das Singulett für das Cyclopropen-Methinproton ( $\tau = 5.82$ ) verschwindet zugunsten eines neuen Singuletts bei  $\tau = 6.33$ . Das Dublett für die Protonen der Dimethylaminogruppe geht unter gleichzeitiger Verschiebung nach höherem Feld in ein Singulett ( $\tau = 7.50$ ; 6H) über. Das Aufspaltungsmuster der Signale für die aromatischen Protonen bleibt nahezu unverändert.

Dieser spektroskopische Befund deutet auf die Bildung des freien Amins 93 hin. Daß es sich zweifelsfrei um diese Verbindung handelt, kann durch Zusatz von Chloroform, das mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt ist, bewiesen werden;

es tauchen sofort wieder die für das Hydrochlorid 92 charakteristischen Signale auf.

Läßt man die Lösung von 93 in Deuteriochloroform jedoch ca. eine Stunde bei Raumtemperatur stehen, so ist, wie das Aufspaltungsmuster der Phenylprotonen zeigt, eine Umlagerung in ein ringgeöffnetes Produkt eingetreten, das 2 Singulets bei  $\tau = 5.60$  (1H) und  $\tau = 7.40$  (6H) zeigt.

Wie die spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 12) und die Elementaranalyse beweisen, handelt es sich hierbei um eine offenkettige Verbindung der Struktur 94.

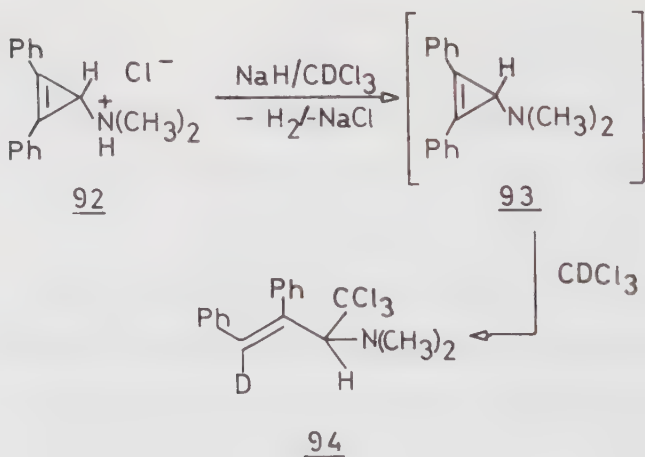


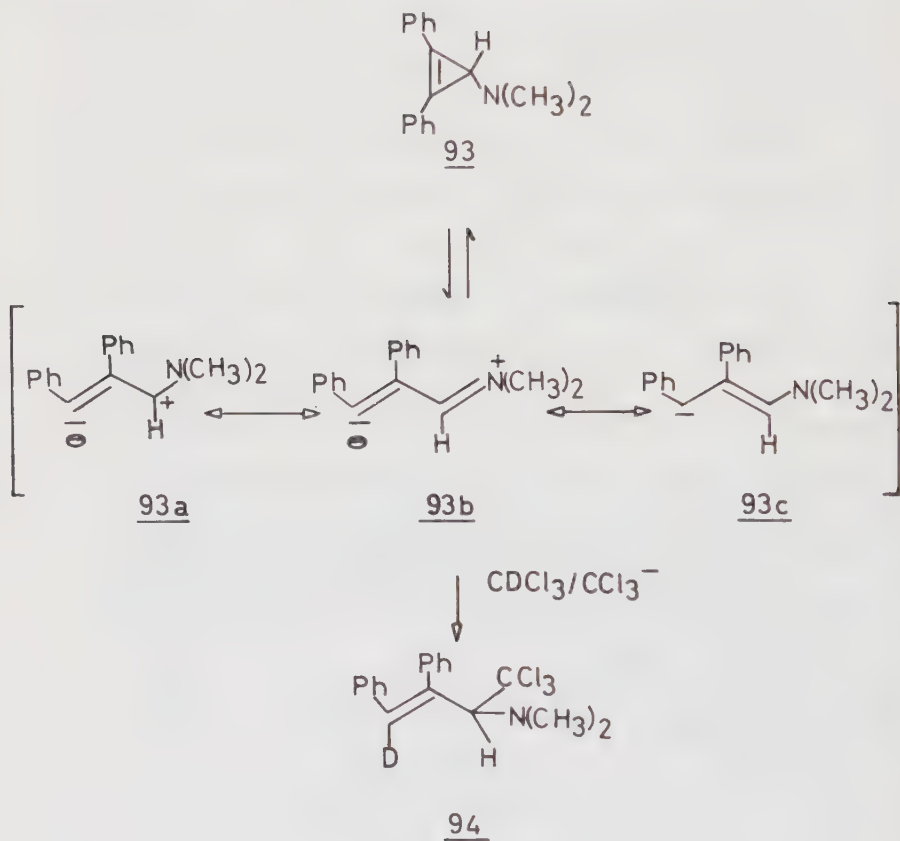
Tabelle 12: Physikalische Daten von 94

| Schmp.<br>°C | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )<br>λ max nm<br>(ε) | MS<br>m/e |
|--------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------|
| 95 - 96      | 5.65 (s,1H)                   | 280                                                      | 356       |
|              | 7.40 (s,6H)                   | (8800)                                                   | 354       |
|              |                               |                                                          | 237       |

Das Massenspektrum beweist das Molekulargewicht von 94 und zeigt den leichten Verlust einer Trichlormethylgruppe an. Aus dem UV-Spektrum geht die cis-Stellung der Phenylreste hervor, da bezüglich Lage und Extinktion des Absorptionsmaximums die für cis-Stilbeneinheiten <sup>32)</sup> charakteristischen Werte beobachtet werden.

Der mutmaßliche Bildungsmechanismus von 94 ist in Schema XXXIV skizziert.

Schema XXXIV



Das Amin 93 geht in Deuteriochloroform unter Ringöffnung in eine als Zwitterion oder Vinylcarben beschreibbare Spezies (mesomere Grenzformen 93a - 93c) über. Durch Reaktion mit dem Solvens bildet sich dann das 1,3-Addukt 94.

Im Zusammenhang mit dem in Schema XXXIV formulierten Mechanismus ist es angebracht, kurz auf die allgemein Problematisierung der Cyclopropen-Ringöffnung einzugehen. Die Literatur der letzten 10 Jahre lieferte hierzu zahlreiche Beispiele.

Als Primärprodukte der Ringöffnung von Cyclopropenen wurden sowohl Diradikale <sup>112)</sup> als auch Vinylcarbene <sup>113)</sup> angenommen; über letztere ist wenig bekannt. EHMO-Berechnungen <sup>114)</sup> sowie experimentelle Befunde <sup>115)</sup> deuten auf einen Triplett-Grundzustand hin. Es gibt jedoch auch Anhaltspunkte dafür, daß bei der Thermolyse von Cyclopropenen primär ein Singulett-Vinylcarben entstehen kann <sup>115,116)</sup>.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von W.A.Goddard <sup>117)</sup> kommt jedoch für die Ringöffnung des unsubstituierten Cyclopropens dem 1,3-Diradikal-Singulett die größte Bedeutung zu. In Abbildung 8, die dem oben zitierten Artikel von W.A.Goddard <sup>117)</sup> entnommen ist, sind die elektronischen Zustände des Vinylmethylens in der Reihenfolge ihrer relativen Energien wiedergegeben; außerdem sind die Korrelationen mit den entsprechenden Zuständen des Cyclopropens dargestellt. Das Diagramm wurde von uns um den Fall der dipolaren Ringöffnungsvariante (III;-) ergänzt.

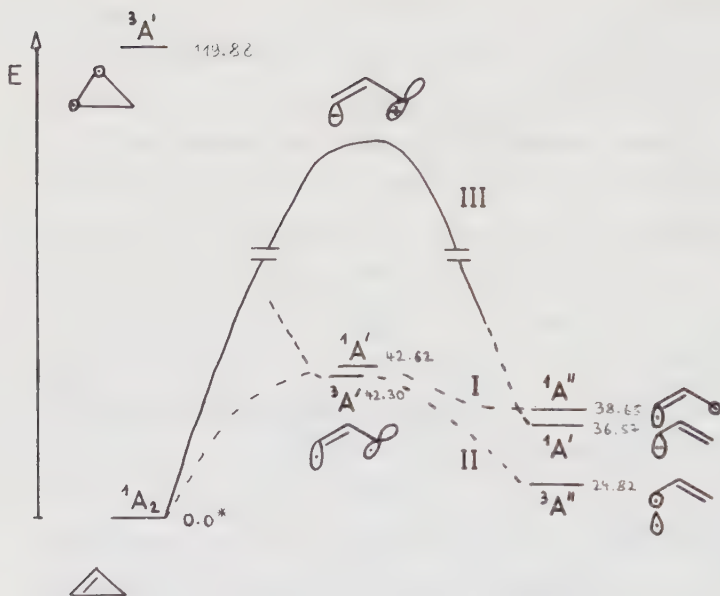
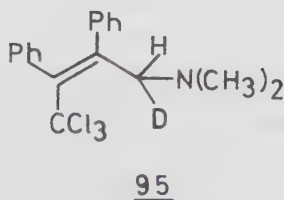


Abb. 8: Elektronische Zustände des Vinylmethylens (Energien in kcal/mol). \* Relativer Nullpunkt

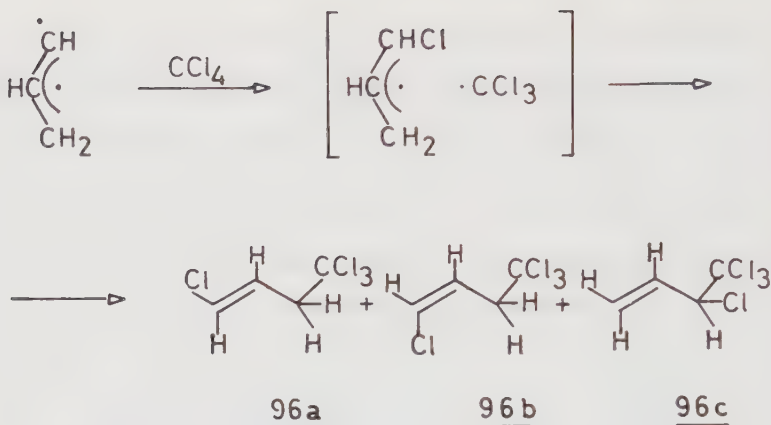
Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, korrelieren die Zustände  $^1A''$  bzw.  $^3A''$  des Vinylmethylens mit den  $^1A_2$ - bzw.  $^3A'$ -Zuständen des Cyclopropens. Im Übergangszustand werden dabei die 1,3-Diradikale  $^1A'$  und  $^3A'$  durchlaufen. Die direkte Bildung des Vinylcarbens  $^1A'$  aus Cyclopropen erfordert eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie. Die im Übergangszustand zu durchlaufende Spezies kann hier als eine mit dem Vinylcarben mesomere 1,3-dipolare Form angesehen werden. Da die Ringöffnung des Cyclopropens in diesem Fall mit

Ladungstrennung verbunden ist, sollte diese Variante auch tatsächlich energetisch am ungünstigsten sein; dies ist zumindest für den Fall des unsubstituierten Cyclopropens anzunehmen. Befinden sich jedoch in 1- bzw. 3-Position geeignete Substituenten, die die im Übergangszustand auftretenden Ladungen gut stabilisieren können, so kann diese Art der Öffnung durchaus an Bedeutung gewinnen und ev. sogar gegenüber der homolytischen Öffnung favorisiert sein. Für das Aminocyclopropen erscheint diese Variante durchaus denkbar.

Außerdem deutet auch die ausschließliche Bildung des 1,3-Adduktes 94 auf einen polaren Mechanismus hin. Das intermediäre Auftreten einer diradikalischen Spezies sollte nämlich auch zur Bildung des regioisomeren 1,3-Adduktes 95 führen,



was jedoch im vorliegenden Fall nicht beobachtet wird. H.D.Roth und Mitarbeiter <sup>118)</sup> konnten hingegen zeigen, daß Triplett-Vinylmethylen z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff 3 isomere 1,3-Addukte (96a - 96c) bildet.



#### II. 7.2.2.2. Deprotonierung von 92 mit Natriumhydrid in

##### Deuterobenzol

Es lag nun nahe zu prüfen, wie sich das Amin 93 verhält, wenn es in einem Lösungsmittel erzeugt wird, das nicht ohne weiteres mit der ringgeöffneten Form (93a - 93c) reagieren kann. Zu diesem Zweck wurde die Deprotonierung des Hydrochlorids 92 auch in Deuterobenzol durchgeführt.

Nimmt man das PMR-Spektrum sofort nach Zugabe des Natriumhydrids auf, so registriert man ebenso wie beim entsprechenden Versuch in Deuterochloroform die Bildung desamins 93; die Singulets für das Cyclopropen-Methinproton und die Protonen der Dimethylaminogruppe erscheinen bei  $\tau = 5.56$  (1H) und  $\tau = 7.70$  (6H). Während 93 in Deuterochloroform innerhalb kurzer Zeit ringöffnet und in das Addukt 94 übergeht, erweist

sich die Verbindung in Benzol bei Raumtemperatur als stabil und liegt auch noch nach Tagen unverändert vor. Hierfür wäre folgende Erklärung denkbar:

- Die Ringöffnung von 93, die ja zu einer Spezies (93a - 93c) mit stark polarem Charakter führt, ist verglichen mit dem entsprechenden Vorgang in Chloroform, sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stark gehemmt; d.h., es tritt überhaupt keine offenkettige Verbindung auf.
- Die ringgeöffnete Form tritt zwar in einer nennenswerten Stationärkonzentration auf, wird aber nicht durch Reaktion mit dem Solvens dem Gleichgewicht irreversibel entzogen, sondern bildet durch Recyclisierung wieder das Cyclopropen 93.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, muß dem Benzol eine als Abfangpartner geeignete Komponente, die keine nennenswerte Polaritätsänderung bewirkt, zugesetzt werden.

Die Protonierung von 92 wurde deshalb mit Natriumhydrid in Deuterobenzol, dem 3% Deuteriochloroform beigelegt waren, durchgeführt und PMR-spektroskopisch verfolgt.

Schon nach wenigen Minuten war das dem 1,3-Addukt 94 zuzuordnende Methinproton bei  $\tau = 5.65$  in geringer Intensität zu beobachten. Nach mehreren Stunden war die Bildung von 67 nahezu vollständig abgelaufen.

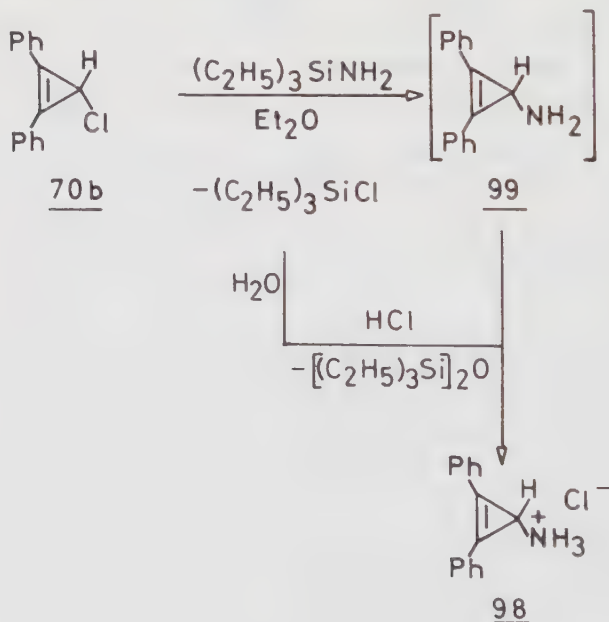
Das bedeutet also, daß die ringgeöffnete Form von 93 (mesomere Formen 93a - 93c) auch in Benzol im Gleichgewicht vorliegt und lediglich in Ermangelung eines geeigneten Abfang-

partners wieder recycclisiert.

## II. 7.3. Darstellung und Deprotonierung des Hydrochlorids

(98) von 3-Amino-1,2-diphenylcyclopropen (99)

Genau wie bei der Umsetzung von 70b mit Trimethylsilyl-  
dimethylamin (91) (vgl. S.125) entsteht auch aus der Reaktion  
von 70b mit Triäthylsilyl-amin <sup>119)</sup> (97) als Primärprodukt  
das entsprechende Hydrochlorid (98).



98 stellt ein feinkristallines farbloses Pulver dar, das sich  
in organischen Solventien nur schwer löst und sehr hygros-  
kopisch ist. Die Struktur läßt sich durch die spektroskopischen

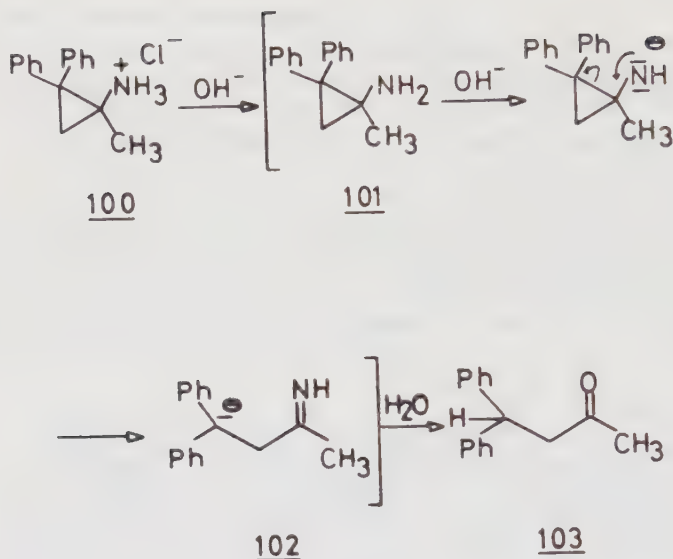
Daten beweisen. Im IR-Spektrum erscheinen charakteristische Banden für die Cyclopropendoppelbindung ( $1840\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\text{-NH}_3^+$ -Gruppe ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ). Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak eine sehr intensive Linie bei der Massenzahl des Diphenylcyclopropenylum-Kations.

Verglichen mit dem Amin 93 sollte 99 eine etwas geringere Tendenz zur Ringöffnung zeigen, da bei 93 infolge des + I-Effektes der beiden Methylgruppen die Elektronendichte am Stickstoff höher als bei 99 ist.

Führt man die Deprotonierung von 98 analog der von 92 in Deuteriochloroform mit Natriumhydrid durch, so tritt, wie PMR-spektroskopisch gezeigt werden kann, eine spontane Ringöffnung ein; dies geht aus der charakteristischen Veränderung des Aufspaltungsmusters der Signale der aromatischen Protonen hervor. Ein definierbares Reaktionsprodukt wird im Gegensatz zum entsprechenden Versuch mit 92 nicht gebildet.

Der Befund, daß das Cyclopropenylamin 99 wider Erwarten noch stärker zur Ringöffnung als 93 neigt, läßt sich anhand eines ähnlichen Falls erklären:

Versuche von H.M.Walborsky<sup>120)</sup>, durch Deprotonierung von 100 das Amin 101 darzustellen, schlugen ebenfalls fehl; es konnte lediglich das Hydrolyseprodukt (103) einer ring-offenen Form von 100 (102) isoliert werden.



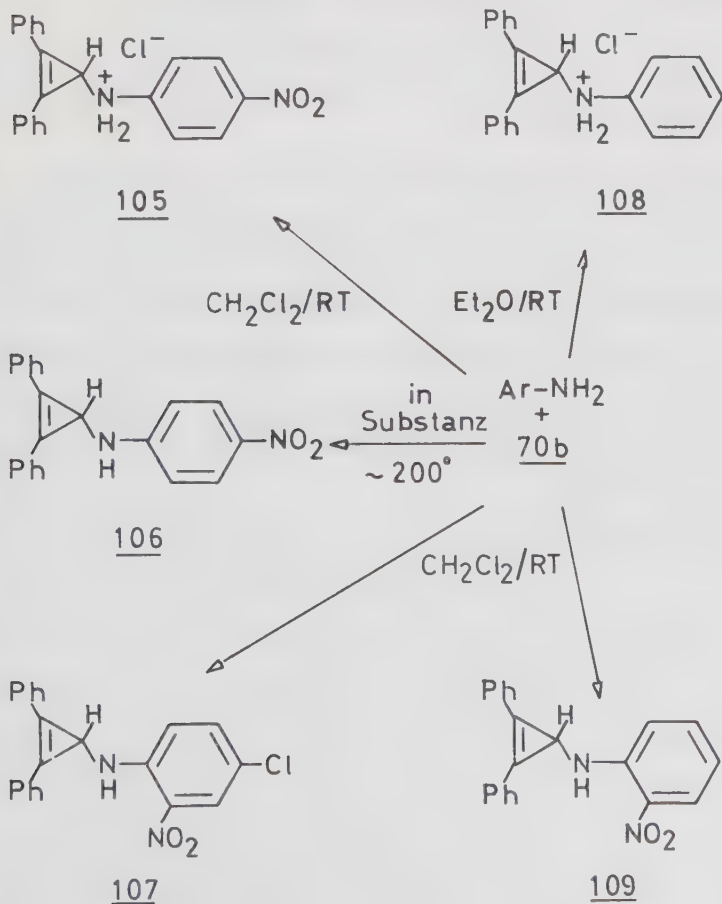
Das intermediär auftretende Amin 101 wird sofort zum Amid deprotoniert; die dadurch in  $\alpha$ -Stellung zum Ring erzeugte negative Ladung bewirkt dessen Öffnung zum Imin 102.

Einen analogen Mechanismus kann man nun für das Cyclopropenylamin 99 annehmen. Die gegenüber 93 stark erhöhte Geschwindigkeit der Ringöffnung von 99 ist darauf zurückzuführen, daß die Elektronendichte am Amid-Stickstoff wesentlich höher als am Amin-Stickstoff ist.

# II. 7.4. Darstellung von N-arylsubstituierten 3-Amino-

## 1,2-diphenylcyclopropenen

Vermindert man bei 3-Aminocyclopropenen die Elektronendichte am Stickstoff durch Akzeptorreste, so sollte dadurch die Ringöffnung erschwert bzw. völlig unterbunden werden. Zur Darstellung entsprechender Systeme wurde das Chlorcyclopropen 70b mit Anilin und einigen seiner Derivate im Verhältnis 1:1 umgesetzt.



Bei der Umsetzung von 70b mit o-Nitroanilin und o-Nitro-p-chloranilin entstehen bei Raumtemperatur in Methylenchlorid unter spontaner HCl-Eliminierung die 3-Aminocyclopropene 107 und 109. Aus p-Nitroanilin und 70b bildet sich unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch aus dem Hydrochlorid 105 und dem freien Amin 106. Läßt man jedoch die beiden Komponenten in Substanz bei ca. 200°C reagieren, so entsteht ausschließlich 106.

Versetzt man 70b in Äther mit der äquivalenten Menge an Anilin, so fällt spontan das Hydrochlorid 108 aus.

Die Strukturen der Amine 106, 107 und 109 sind aufgrund der spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 12) und der Elementaranalyse voll gesichert.

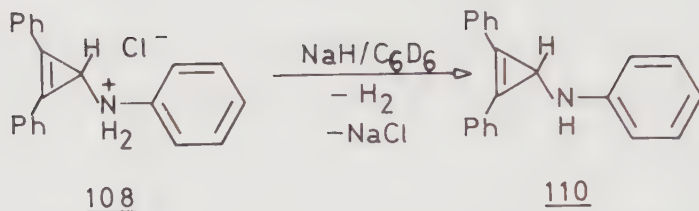
Produkte, die sich aus einem elektrophilen Angriff von 70b auf den Phenylkern ableiten, werden in keinem Fall beobachtet. Der Nachweis dafür wird durch die Massenspektren erbracht; die Verbindungen 105 - 109 weisen ausnahmslos eine intensive Linie ( $m/e = 191$ ) auf, die dem Diphenylcyclopropenylum-Kation zuzuordnen ist; für den Fall einer Kernsubstitution wäre anstelle dieses Fragments ein Diphenyl-aryl-cyclopropenylum-Kation zu beobachten.

Tabelle 12: Physikalische Daten der 3-Aminocyclopropene  
106, 107 und 109

| Verb.      | Schmp.<br>°C | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ           | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )<br>λ max nm<br>(ε) | MS<br>m/e |
|------------|--------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------|
| <u>106</u> | 116-118      | 5.90 (d,1H)<br>J <sub>HH</sub> = 6.5 Hz | -                                                        | 191       |
| <u>107</u> | 173          | 5.93 (d,1H)<br>J <sub>HH</sub> = 5.5 Hz | 290<br>(25200)<br>303<br>(25800)<br>319<br>(20300)       | 191       |
| <u>109</u> | 122-124      | 5.87 (d,1H)<br>J <sub>HH</sub> = 5.5 Hz | 289<br>(24600)<br>303<br>(28000)<br>320<br>(20700)       | 191       |

Die Verbindungen 106, 107 und 109 erwiesen sich in siedendem Chloroform als stabil; auch nach mehrtägigem Erhitzen waren keinerlei Ringöffnungsprodukte gebildet worden. Bei dem Versuch, aus 105 mit Natriumbicarbonat das Amin 106 freizusetzen, kam es zu einer Abspaltung von p-Nitroanilin.

Das Hydrochlorid 108 (physikalische Daten in Tabelle 13) wurde sowohl in Deuteriochloroform als auch in Deutero benzol mit Natriumhydrid deprotoniert. Dabei entstand in beiden Fällen das freie Amin 110.



Während 110 in Deuterochloroform eine langsame Ringöffnung zu nicht näher untersuchten Produkten erleidet, liegt es in Deutero-Benzol auch nach 2 Tagen noch fast völlig intakt vor. Die Strukturen von 108 und 110 ergeben sich aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 13).

Tabelle 13: Physikalische Daten von 108 und 110

| Verb.      | Schmp.<br>°C | IR (KBr)<br>cm <sup>-1</sup> | PMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>τ | MS<br>m/e |
|------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|-----------|
| <u>108</u> | 135-136      | 2600 a)<br>1800 b)           | 5.56 (s, 1H)                  | 191       |
| <u>110</u> | öl           | 3400 c)<br>1800 b)           | 5.84 (s, 1H)                  | -         |

a)  $\text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{H}_2$

b) C=C Cyclopropen

c)  $\text{>NH}$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Umsetzung des Chlorcyclopropens 70b mit p- und o-Nitroanilin sowie o-Nitro-p-chloranilin zu relativ stabilen 3-Aminocyclopropenen führt. Bei 2 dieser Amine (107 und 109) ist infolge des starken -M-Effektes der Arylreste die Elektronendichte am Stickstoff soweit herabgesetzt, daß von ihnen keine Hydrochloride existieren; ebenso besteht auch keinerlei Neigung zu einer Ringöffnungsreaktion.

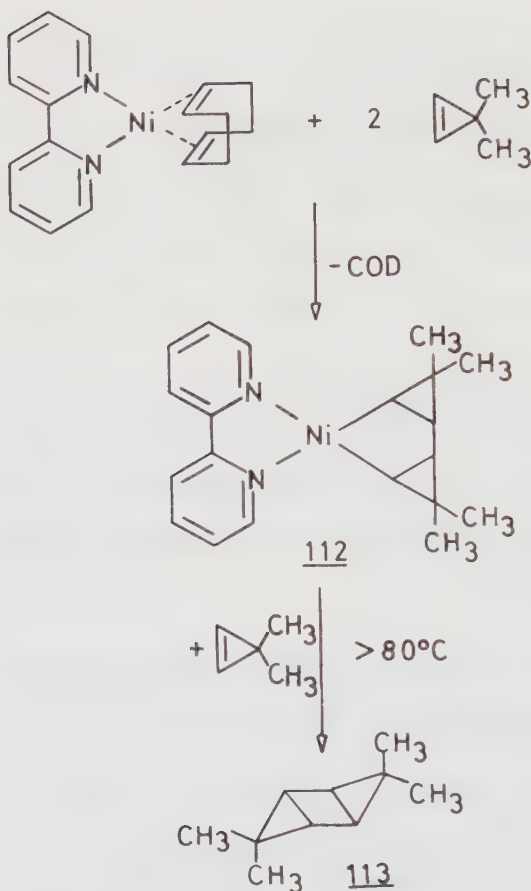
Das N-Cyclopropenylanilin 110 stellt erwartungsgemäß den instabilsten Vertreter aus der Reihe der oben beschriebenen N-arylsubstituierten 3-Aminocyclopropene dar. Verglichen mit den Aminen 93 und 99 ist aber die Tendenz zur Ringöffnung stark herabgesetzt.

## II. 8. Umsetzung des 3-Chlorcyclopropens 70b mit Bis[cyclo-octadien-(1,5)]-nickel (111)

Von Alkylcyclopropenen ist bekannt, daß sie unter dem katalytischen Einfluß von Übergangsmetallkomplexen zu Dimeren <sup>121,122)</sup> oder Trimeren <sup>123)</sup> cycloaddieren. Die Cyclopropenkomponenten reagieren dabei über ihre  $\pi$ -Bindungen.

So führt z.B. die Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 2,2'-Dipyridilnickel-cyclooctadien-(1,5) über den isolierbaren Komplex 112 zum Tricyclohexan 113 (Schema XXXV) <sup>122)</sup>.

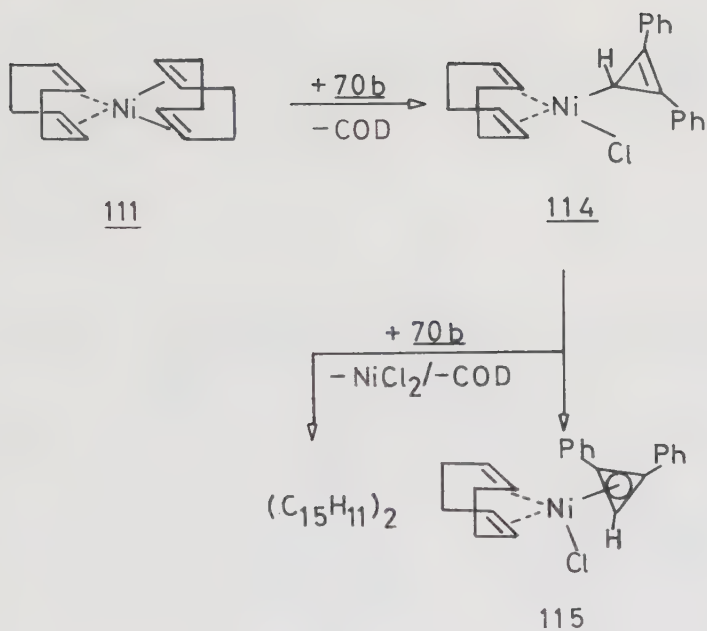
Schema XXXV



Für 70b ließe sich auch eine Reaktion am  $\sigma$ -System formulieren. Betrachtet man nullwertige Übergangsmetalle als spezielle Nukleophile, so wäre für 70b auch eine Substitution des in der 3-Position befindlichen Chlors denkbar.

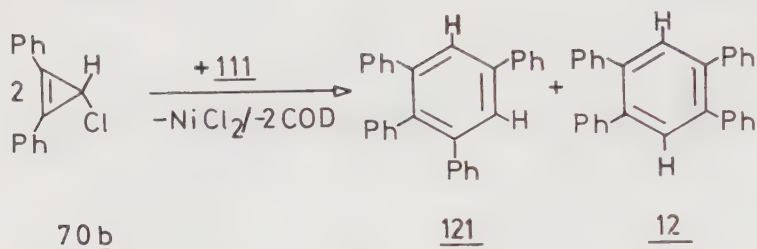
Aus 70b und 111 könnte sich z.B. primär ein Monohaptokomplex (114) bilden, der sich entweder zum Trihaptokomplex (115) stabilisiert oder radikalisch zufällt; letzteres würde zu einer reduktiven Dimerisierung von 70b führen (Schema XXXVI).

Schema XXXVI



Als wahrscheinlichere Möglichkeit ist jedoch auch für 70b eine Reaktion unter Beteiligung der Doppelbindung anzusehen. Ev. auftretende Metalla-cyclopentane (vgl. 112) sollten instabil sein und unter Abspaltung von Nickelchlorid ebenfalls Dimere von 70b ergeben.

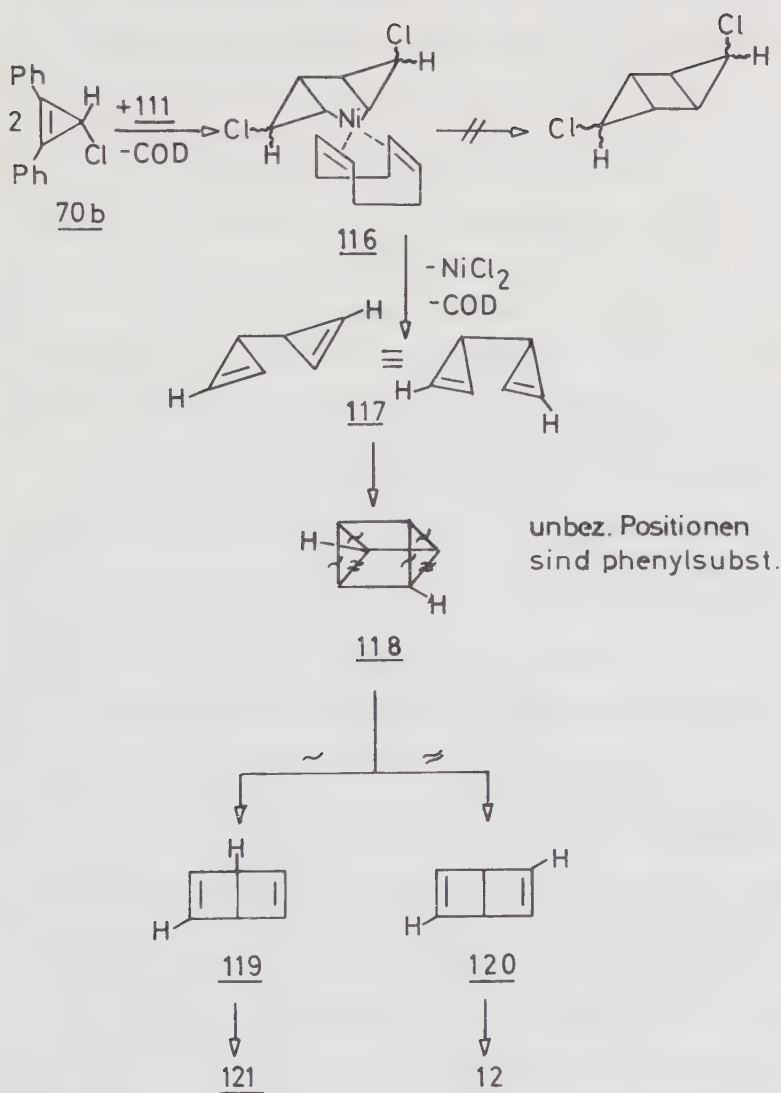
Versetzt man 70b mit einem geringen Überschuß an Bis(cyclooctadien-(1,5))-nickel (111) in Methylchlorid bei Raumtemperatur, so reagiert das Chlorcyclopropen innerhalb weniger Minuten völlig ab. Neben Nickelchlorid entstehen die isomeren Benzol 12 und 121, wobei letzteres das Hauptprodukt darstellt.



PMR-spektroskopisch konnte ein Ausbeuteverhältnis 121:12 von ca. 5:1 ermittelt werden. 121 wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe <sup>1)</sup> identifiziert.

Die beobachtete Produktverteilung kann über den in Schema XXXVII entwickelten Mechanismus erklärt werden.

Schema XXXVII



Der einleitende Reaktionsschritt, bei dem 2 Cyclopropeneinheiten den zweizähligen Liganden Cyclooctadien-(1,5) aus dem Komplex 111 verdrängen, kann in Übereinstimmung mit Schema XXXV formuliert werden. Während der Komplex 112 bei höherer Temperatur das Tricyclohexan 113 liefert, kann aus dem Metallacyclopentan 116 unter Eliminierung von Nickelchlorid das Bicyclopropenyl 117 entstehen. Im ersten Fall läuft eine katalytisch bewirkte Dimerisierung ab, im zweiten dagegen eine reduktive Dimerisierung.

Wenn man 117 als Vorläufer der Benzole 12 und 121 annimmt, erklärt eine Prismanzwischenstufe (118) am besten die beobachtete Isomerenverteilung. Wie leicht ersichtlich ist, führen 2 der 3 möglichen Brüche der Cyclopropanbindungen in 118 zum Dewarbenzol 119, wobei eine der beiden Bindungen zwischen 2 Phenylresten steht und damit besonders zur Öffnung prädestiniert ist <sup>1)</sup>. Der Bruch der dritten Bindung liefert das Dewarbenzol 120. 119 und 120 sollten aufgrund der phenylsubstituierten Brückenkopfatome leicht zu den Benzolen 121 und 12 umlagern. Das o-Benzol 13 kann über dem oben formulierten Mechanismus nicht entstehen, was auch im Einklang mit den experimentellen Befunden steht. Während eine erstmals von R.Breslow <sup>7)</sup> für die Umlagerung von Bicyclopropenyl zu Benzolen postulierte Prisman-Zwischenstufe aufgrund neuerer Erkenntnisse widerlegt werden konnte <sup>20)</sup>, erscheint sie im vorliegenden Fall aus folgenden Gründen durchaus denkbar:

- Die an sich thermisch verbotene  $[\pi^2_s + \pi^2_s]$ -Cycloaddition wird durch Übergangsmetall-Katalyse erlaubt.
- Die experimentellen Befunde lassen sich durch Alternativmechanismen nicht in befriedigender Weise erklären.



## C. Experimenteller

### Teil



### Allgemeines

Die folgenden physikalischen Meßgeräte wurden verwendet:

Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 der Firma Varian Associates.

IR-Spektrometer Modell 125 und Modell 157 (Routinemessungen) der Firma Perkin-Elmer.

Die selbstregistrierenden UV-Spektrometer RPQ 20 und DMR 10 der Firma Zeiss.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Die Analysen führten Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz, Institut für Organische Chemie der Universität München, durch.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel Woelm 0.063 - 0.2 mm" verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften oder durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I).

### Versuchsbeschreibungen

1) 2,2'-Dichlor-2,3,2',3'-tetraphenyl-1,1'-bicyclopropyl  
7,24)

60 g 1.4-Diphenylbutadien und 250 g pulverisiertes Kalium-tertiärbutylat werden 5 Stunden unter Rühren in 1 l abs. Cyclohexan zur Homogenisierung der Mischung am Rückfluß gekocht. Anschließend werden 240 g (192 ml) Benzalchlorid innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Nach beendeter Zugabe werden noch 50 g Kaliumtertiärbutylat zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Mischung wird sie in 2 l Wasser/Eisessig (3/1) gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit 500 ml Äther/Benzol (1/1) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Wasserstrahlvacuum abgezogen. Der zurückbleibende ölige/halb feste Rückstand wird mit Äther auf 200 ml verdünnt und über Nacht kühl stehengelassen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird isoliert und mit Äther gewaschen, bis ein lockeres, helles Pulver zurückbleibt.

Ausbeute: 25 - 35 g

Mutterlauge und Waschäther werden wieder auf 200 ml eingeeengt und im Kühlschrank aufbewahrt. Im Verlaufe einiger Tage bis Wochen kristallisiert nochmals eine größere Menge eines Gemischs von Stereoisomeren der gewünschten Verbindung aus.

Gesamtausbeute: 40 - 50 g

Die Ausbeuten sind stark von der Qualität des eingesetzten Kaliumtertiärbutylats abhängig.

2) 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11a) 7,24)

30 g des wie unter 1) beschriebenen dargestellten Gemischs stereoisomerer 2,2'-Dichlor-2,3,2',3'-tetraphenyl-1,1'-bicyclopropyle werden in 500 ml absolutem DMSO digeriert. Unter Rühren wird innerhalb von 1 Stunde eine Lösung/Suspension von 50 g Kaliumtertiärbutylat in 500 ml absolutem DMSO zugetropft. Die dunkle Lösung wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 3 l Wasser (mit 100 ml 2n-Salzsäure angesäuert) gegossen, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Das isolierte Produkt enthält noch eine geringe Menge anorganischer Verunreinigungen, die durch Umkristallisation aus Acetonitril abgetrennt werden können. Schmp. 164-165°C.

Ausbeute: 21 g (85%)

3) 1,2-Diphenyl-3-(1',2'-diphenyl-3'-cyclopropenyl)cyclopropenyliumtetrafluoroborat (15a) 7)

Zu einer Lösung von 7.5 g (1.97 mmol) 11a in 120 ml trockenem Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 6.5 g (1.97 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat in 30 ml trockenem Acetonitril gegeben. Nach 5 Minuten werden erst 2 ml Essigester, dann Äther bis zur einsetzenden Trübung zugegeben. Nachdem die Kristallisation eingesetzt hat, wird durch Zugabe von weiterem Äther das Kation 15a vollständig ausgefällt.

Ausbeute: 7.8 g (85%)

4) 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl  
(11b) und 3-Methoxy-2,3,1',2'-tetraphenyl-1,3'-bicyclo-  
propenyl (16b) <sup>1)</sup>

4.68 g (10 mmol) 15a wurden portionsweise zu einer Lösung von 400 mg Natrium in 10 ml Methanol gegeben. 15a löst sich auf. In der Kälte kristallisierten innerhalb von 12 Stunden 2,0 g einer Mischung von 11b/16b aus. Zugabe von Wasser zur Mutterlauge und Ausschütteln mit Methylenchlorid lieferte nach Abziehen des Methylenchlorids 1,7 g eines klaren Öls, das erstarrte und laut PMR-Spektrum diesselbe Reinheit und Zusammensetzung wie Fraktion 1 hatte.

Bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein rotes Öl zurück, kann eine Mischung von 11b/16b durch Zugabe von wenig Äther rein isoliert werden. Ausbeute 3.7 g (91%).

Die Mischung 11b/16b konnte in den meisten Fällen durch Umkristallisieren nicht getrennt werden. Schmp. des Gemisches 11b/16b (60/40): 108-112°C

|                                   |      |   |       |   |      |
|-----------------------------------|------|---|-------|---|------|
| C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> O | Ber. | C | 90.25 | H | 5.86 |
| (412.5)                           | Gef. | C | 90.12 | H | 5.69 |

Manchmal gelang es jedoch 11b durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther in reiner Form zu erhalten.  
Schmp. 119-121°C.

- 5) 3-Cyano-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11c)  
und 3-Cyano-2,3,1',2'-tetraphenyl-1,3'-bicyclopropenyl  
(16c) <sup>1)</sup>

1.5 g (3.2 mmol) 15a wurden mit 160 mg (3.2 mmol) Natriumcyanid in 50 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur bis zur völligen Lösung des Natriumcyanids gerührt. Dann wurde durch Zugabe von Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt, isoliert und aus Acetonitril umkristallisiert. Als erste Fraktion kristallisierte reines 11c aus. Ausbeute: 0.65 g (50%); Schmp. 188-190°C

$C_{31}H_{21}N$  Ber. C 91.40 H 5.15 N 3.44  
(407.5) Gef. C 91.13 H 5.10 N 3.57

Aus der eingeeengten Mutterlauge kristallisierte 16c aus. Ausbeute 0.26 g (20%); Schmp. 157-160°C (Zers.)

$C_{31}H_{21}N$  Ber. C 91.40 H 5.15 N 3.44  
(407.5) Gef. C 91.19 H 5.32 N 3.61

Wenn die wässrige Aufarbeitung jedoch erst nach einigen Tagen erfolgt, so wird ausschließlich 11c isoliert.

- 6) Trans-(1,6-Dibrom-trans-1,2- trans-5,6-tetraphenyl)-  
hexatrien-(1,3,5) (17a)

Trans-(1,6-Dibrom-trans-1,2- cis-5,6-tetraphenyl)-  
hexatrien-(1,3,5) (17b)

Trans-(1,6-Dibrom-cis-1,2- cis-5,6-tetraphenyl)-hexa-  
trien-(1,3,5) (17c)

1,2-Diphenyl-trans-[3-brom-4-(cis-1',2'-diphenyl-vinyl)]  
cyclobuten-(1) (18a)

Zu 4.0 g (10.5 mmol) 11a in 200 ml abs. Chloroform wurden bei Raumtemperatur 1.68 g (10.5 mmol) Brom (in 50 ml Chloroform) getropft; es trat eine spontane Entfärbung des Halogens ein. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Brom wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es blieb ein gelb gefärbter Kristallbrei zurück, der sich bis auf geringe Mengen eines farblosen feinkristallinen Produkts (17a) in siedendem Acetonitril löste. Ausbeute: 0.57 g (10%); Schmp. 225-226°C

$C_{30}H_{22}Br_2$  Ber. C 66.42 H 4.09  
(542.0) Gef. C 65.60 H 4.15

Aus der Mutterlauge kristallisierten im Verlauf mehrerer Stunden die Verbindungen 17c, 17b und 18a in dieser Reihenfolge aus. Manchmal waren die einzelnen Fraktionen wechselseitig etwas verunreinigt; die Darstellung der reinen Komponenten gelang dann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril. Chromatographisch dagegen gelang keine Trennung. Ausbeuten: 17b: 1.98 g (35%), 17c: 0.85 g (15%), 18a: 0.85 g (15%); 17b Schmp. 162-163°C

$C_{30}H_{22}Br_2$  Ber. C 66.42 H 4.09  
(542.0) Gef. C 66.43 H 4.01

17c Schmp. 206-207°C

$C_{30}H_{22}Br_2$  Ber. C 66.42 H 4.09  
(542.0) Gef. C 66.95 H 4.23

18a Schmp. 145-147°C

|                    |      |         |        |
|--------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{22}Br_2$ | Ber. | C 66.42 | H 4.09 |
| (542.0)            | Gef. | C 66.79 | H 4.01 |

Um zu prüfen, ob bei dieser Reaktion auch Radikalprozesse involviert sind, wurde die Bromierung von 11a in Chloroform auch in Anwesenheit eines Inhibitors (Hydrochinon) durchgeführt. Laut PMR-Spektrum änderte sich die Produktverteilung jedoch nicht.

7) 1,3,4,6-Tetrabrom-trans-1,2- trans-5,6-tetraphenylhexa-  
dien-(1,5) (19a) und 2,3,5,6-Tetraphenylphenol (20)

1,5 g (3.92 mmol) 11a wurden in 100 ml Chloroform mit 3.14 g (19.6 mmol) Brom in 50 ml Chloroform innerhalb von 5 Minuten versetzt. Kurz darauf wurde die klare Lösung einrotiert und der Rückstand in 20 ml Acetonitril erhitzt. Die Hauptmenge ging dabei nicht in Lösung; es wurden 1.0 g (36%) eines farblosen Pulvers (19a) abgesaugt. Schmp. 202-203°C.

|                    |      |         |        |
|--------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{22}Br_4$ | Ber. | C 51.30 | H 3.16 |
| (701.8)            | Gef. | C 51.26 | H 3.25 |

Aus dem Filtrat kristallisierten 150 mg (7%) farblose Plättchen 18a (vgl. Versuch 6). Die Mutterlauge von 18a wurde einrotiert und das zurückbleibende braune Öl mit heißem Cyclohexan versetzt. Beim Erkalten kristallisierten 50 mg (3%) farblose Nadelchen aus (20). Schmp. 271-272°C

Die Zuordnung von Struktur 20 erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe von 20.

- 8) Umsetzung von 15a mit Wasser in Gegenwart einer katalytischen Menge Brom

0.47 g (1.0 mmol) 15a wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit einigen Tropfen Wasser und einer Spur Brom versetzt. Dann ließ man das Reaktionsgemisch ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen; danach wurde wässrig aufgearbeitet. Von dem nach Abziehen des Methylenchlorids verbleibenden Öl wurde eine Probe PMR-spektroskopisch untersucht. Neben polymerem Material war in ca. 40%iger Ausbeute das Phenol 20 entstanden. (Vergleich mit dem PMR-Spektrum einer authentischen Probe von 20 <sup>1)</sup>)

- 9) 1,2,1',2',-Tetrabrom-1,2,1',2',-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropyl (22a)

0.5 g (1.31 mmol) 11a wurden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 0.235 g (1.48 mmol) Brom (in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst) versetzt. Das zugetropfte Brom entfärbte sich sofort und die Reaktionslösung trübte sich infolge eines in geringer Menge ausfallenden Niederschlags ein wenig. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Kristallbrei ergab auf Zusatz von Acetonitril ein feinkristallines farbloses Pulver.

Ausbeute: 0.3 g; Schmp. 256-258°C.

$C_{30}H_{22}Br_4$  MS(m/e): 702 (Molpeak, schwach), 542 ( $C_{30}H_{22}Br_2$ ,  
(701.8) stark), 382 ( $C_{30}H_{22}$ , stark), 191 ( $C_{15}H_{11}$ ,  
stark)

Die Elementaranalyse von 22a ergab einen um ca. 1% zu hoch liegenden Kohlenstoffwert; dies beruhte auf einer Verunreinigung durch 17a - 17c; wie das PMR-Spektrum der Mutterlauge von 22a zeigte, traten 17a - 17c sowie 18a als Nebenprodukte auf; außerdem wurden noch polymeres Material gebildet.

10) Trans-(1,6-Dijod-trans-1,2- trans-5,6-tetraphenyl)-

hexatrien-(1,3,5) (23a)

Trans-(1,6-Dijod-trans-1,2- trans-5,6-tetraphenyl)-

hexatrien-(1,3,5) (23b)

Trans-(1,6-Dijod-trans-1,2- trans-5,6-tetraphenyl)-

hexatrien-(1,3,5) (23c)

Zu 1.0 g (2.62 mmol) 11a wurden in 50 ml Chloroform 0.66 g (2.62 mmol) Jod in 100 ml Chloroform gegeben. Nach 15 Stunden Reaktionsdauer hinterließ die schwach violett gefärbte Lösung nach Abrotieren des Lösungsmittels einen gelbbraunen kristallinen Rückstand. Aus Acetonitril wurde 23b in reiner Form erhalten. Ausbeute: 0.7 g (42%); Schmp. 164°C

|                   |      |         |        |
|-------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{22}J_2$ | Ber. | C 56.60 | H 3.49 |
| (636.0)           | Gef. | C 56.16 | H 3.53 |

Auf die Isolierung der Verbindungen 23a und 23c wurde verzichtet; aufgrund der PMR-Daten gelang jedoch eine genaue Strukturzuordnung. Es handelt sich eindeutig um die Analogverbindung zu 17a und 17c.

23a PMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 3.37 (S, 2H)

23c PMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.14 (S, 2H)

PMR-spektroskopisch bestimmtes Ausbeuteverhältnis 23b:

23c:23a = 45:35:20

- 11) 1,2-Diphenyl-3-(trans-1',2'-dijod-1',2'-diphenyl-3'-cyclopropyl)cyclopropan (24)  
1,2,1',2'-Tetrajod-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropyl (22b)

Wie Versuch 10), nur mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Nach ca. 15 Stunden Reaktionszeit war eine geringe Menge an farblosem Niederschlag ausgefallen (22b). Aus der Mutterlauge konnte nach Abrotieren des Lösungsmittels und Zusatz von Acetonitril 24 als schwach braun gefärbtes, kristallines Produkt erhalten werden. Ausbeute: 1.0 g (60%); Schmp.  $122^\circ\text{C}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{J}_2$  Ber. C 56.60 H 3.49

(636.0) Gef. C 56.16 H 3.56

Mit 2 Äquivalenten Jod entsteht 22b als Hauptprodukt (80%); Schmp.  $188-189^\circ\text{C}$ .

$C_{30}H_{22}J_4$  Ber. C 40.45 H 2.49  
(889.7) Gef. C 39.94 H 2.44

12) Jodabspaltung aus 24, 22b

Je 50 mg (0.08 mmol, 0.06 mmol) 24 bzw. 22b wurden mit einer Spatelspitze Zink-Pulver in abs. Äthanol über Nacht am Rückfluß gekocht. Nach dem die anorganischen Komponenten abfiltriert worden waren, fielen beim Erkalten des Äthanol farblose feine Nadelchen aus, die durch Vergleich mit einer authentischen Probe als reinstes 11a identifiziert werden konnten. Die Ausbeute lag in beiden Fällen bei nahezu 100% (30 mg 11a aus 24; 20 mg 11a aus 22b).

13) Stereoisomerengemisch des Hexachlorcyclohexans (25)

Zu 0.3 g (0.78 mmol) 11a in 70 ml abs. Benzol wurde ca. 45 Minuten Chlor mit mäßiger Geschwindigkeit bei Tageslicht eingeleitet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Zusatz von Acetonitril konnte ein farbloser, scharf riechender kristalliner Stoff in größerer Menge (2.05 g) isoliert werden. Es handelte sich dabei um ein Gemisch der stereoisomeren Hexachlorcyclohexane 25. Schmp. des Gemisches: 159-161°C (das reine  $\alpha$ -Isomere schmilzt bei 158°C).

$C_6H_6Cl_6$  Ber. C 24.76 H 2.08  
(290.8) Gef. C 25.35 H 2.04

14) 1,3,4,6-Tetrachlor-(trans-1,2, trans-5,6-tetraphenyl)-  
hexadien-(1,5) (19b)

In eine Lösung von 0.3 g (0.78 mmol) 11a in 20 ml Chloroform (Tetrachlorkohlenstoff) wurde ca. 45 Minuten Chlor eingeleitet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das auf Zusatz von Acetonitril farblose Kristalle lieferte (19b). Ausbeute: 40 mg (10%); Schmp. 201°C

|                    |      |         |        |
|--------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{22}Cl_4$ | Ber. | C 68.70 | H 4.23 |
| (524.0)            | Gef. | C 67.57 | H 4.46 |

15) Trans-(1-Brom-1,2,5,6-tetraphenyl)-hexatriene-(1,3,5)  
(26)  
1,2-Diphenyl-trans-[3-brom-4-(cis-1',2'-diphenyl-vinyl)]-  
cyclobuten-(1) (18c)

Zu einer Lösung von 3.0 g (7.8 mmol) 11a in 150 ml Chloroform wurde ca. 50 Minuten Bromwasserstoff\* eingeleitet; dabei trat mit zunehmender Reaktionsdauer eine Verfärbung von hellgelb über dunkelbraun nach schwarz auf. Mit Stickstoff wurde dann überschüssiger Bromwasserstoff ausgeblasen; die Lösung hellte sich dabei nach moosgrün auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein braunes Öl zurück, das mit Kristallen durchsetzt war. Auf Zusatz von Acetonitril konnte als 1. Fraktion ca. 350 mg (10%) eines hellgelben,

feinkristallinen Pulvers erhalten werden, das sich spektroskopisch als Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Bromhexatriene (26) identifizieren ließ (Vergleich mit den  $\alpha,\omega$ -Dibromhexatrienen 17a - 17c). Aus der Mutterlauge fielen dann nach mehreren Stunden durchscheinende Kristallklötzchen aus (18c).

Ausbeute: 980 mg (27%); Schmp. 123-124°C.

|                  |      |         |        |
|------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{23}Br$ | Ber. | C 77.74 | H 5.00 |
| (463.1)          | Gef. | C 77.18 | H 4.97 |

\*Bromwasserstoff wurde aus frisch destilliertem Tetralin und Brom in Gegenwart von Eisenpulver entwickelt <sup>124)</sup>.

16) Trans-(1-Chlor-1,2,5,6-tetraphenyl)-hexatriene-(1,3,5)

(27)

1,2-Diphenyl-trans-[3-Chlor-4-(cis-1',2'-diphenylvinyl)]-cyclobuten-(1) (18d)

Chlorwasserstoff wurde ca. 2 Stunden mit mäßiger Geschwindigkeit in eine Lösung von 1.5 g (3.9 mmol) 11a eingeleitet.

Während dieser Zeit verfärbt sich die anfangs hellgelbe Lösung nach dunkelbraun. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende ölige bis kristalline Rückstand wurde mit Acetonitril versetzt; es resultierte als 1. Fraktion 0.7 g (61%) eines blaßgelben Pulvers, bei dem es sich um ein Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Chlorhexatriene handelte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril konnte eines der Hexatriene (wahrscheinlich die dem Dibromhexatrien 17b entsprechende Form)

isoliert werden. Ausbeute: 0.35 g (30%); Schmp. 204-206°C.

|                  |      |         |        |
|------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{23}Cl$ | Ber. | C 85.99 | H 5.54 |
| (418.6)          | Gef. | C 84.99 | H 5.69 |

Aus der Mutterlauge der Hexatriene kristallisierten im Laufe mehrerer Stunden farblose Quader (18d). Ausbeute: 0.28 g (17%); Schmp. 118-120°C.

|                  |      |         |        |
|------------------|------|---------|--------|
| $C_{30}H_{23}Cl$ | Ber. | C 85.99 | H 5.54 |
| (418.6)          | Gef. | C 85.84 | H 5.44 |

17) 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) und 2,3,5,6-Tetraphenyl-  
dewarbenzol (14) aus der säurekatalysierten Umlagerung  
von 11a

100 mg (0.26 mmol) 11a wurden in siedendem, nicht speziell gereinigtem Chloroform erhitzt. Nach ca. 18 Stunden hatte sich 11a zu etwa 50% umgelagert; als neue Produkte waren 12 (30%) und 14 (20%) gebildet worden.

Das Benzol 12 bzw. das Dewarbenzol 14 wurden aufgrund ihrer charakteristischen Signale im PMR-Spektrum als solche erkannt. Bei weiterem Erhitzen in Chloroform trat letztlich eine völlige Umlagerung von 11a und 14 in das Benzol 12 ein. Durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat konnte die Umlagerung von 11a in siedenden Chloroform völlig inhibiert werden.

18) Trans-(1-Tosyloxy-1,2,5,6-tetraphenyl)-hexatrien-(1,3,5)

(29)

Trans-(1-Tosyloxy-2,3,5,6-tetraphenyl)-hexatrien-(1,3,5)

(30)

700 mg (1.96 mmol) 11a ließ man zusammen mit 350 mg (2.00 mmol) wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in abs. Methylenchlorid ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nachdem das Reaktionsgemisch mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt worden war, wurde die organische Phase einrotiert und das zurückbleibende gelbbraune Öl mit Acetonitril versetzt. Es fiel nach kurzer Zeit ein farbloser kristalliner Stoff aus. Es handelte sich dabei nicht um ein einheitliches Produkt, sondern, wie das PMR-Spektrum zeigte, um ein Gemisch aus dem Benzol 12 und dem Hexatrien 29.

Die Mutterlauge von 12/29 wurde eingeeengt und nach Zugabe von Äther ins Tiefkühlfach gestellt. Nach mehreren Stunden waren Kristalle unterschiedlicher Strukturierung ausgefallen; es handelte sich um das Benzol 12 und das Hexatrien 30. Ausbeute an 30: 110 mg (10%). Schmp. 142°C

19) Trans-(1-Methoxy-2,3,5,6-tetraphenyl)-hexatrien-(1,3,5)

(38)

300 mg (0.72 mmol) 18d wurden zu einer Lösung von 50 mg Natrium in 40 ml Methanol gegeben und 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen; dann wurde Wasser zugesetzt und mit Methylen-

chlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase hinterließ nach Abziehen des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl, das, wie PMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, als Hauptprodukt (ca. 70%) das Hexatrien 38 enthielt. Auf eine Isolierung von 38 wurde verzichtet.

20 - 22) Thermische Umlagerung der Vinylcyclobutene 18a,  
18c und 18d in Substanz

20) 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) aus 18a

100 mg (0.18 mmol) des Vinylcyclobutens 18a (Schmp. 145-147°C) wurden in Substanz langsam auf 200°C erhitzt; ab 150°C trat eine deutlich sichtbare Gasentwicklung (Brom) in der Schmelze auf. Nachdem diese beendet war, wurde die gesamte Menge der abgekühlten Substanz in Deuteriochloroform gelöst und ein PMR-Spektrum aufgenommen; dies zeigte die ausschließliche Bildung des Benzols 12 an (die Identifizierung erfolgte aufgrund eines Vergleichs mit dem PMR-Spektrum einer authentischen Probe von 12<sup>1)</sup>).

21) 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) aus 18c

100 mg (0.22 mmol) 18c (Schmp. 123-124°C) wurden analog Vers. 20 auf 200°C erhitzt; ab 165°C trat ebenfalls Gasentwicklung auf (Nachweis von entweichendem Bromwasserstoff durch Indikatorpapier). Der verbleibende Rückstand wurde PMR-spektroskopisch als Benzol 12 identifiziert.

22) Trans-(1-Chlor-2,3,5,6-tetraphenyl)-hexatrien-(1,3,5)  
(40d)

Es wurden 100 mg (0.24 mmol) 18d (Schmp. 118-120°C) in Substanz langsam auf 200°C erhitzt. Gasentwicklung war jedoch selbst bei einer Temperatursteigerung auf ca. 270°C nicht zu beobachten. Es war lediglich eine quantitativ verlaufende Ringöffnung zum  $\alpha$ -Chlorhexatrien 40d eingetreten. Diese läuft - wie ein Kontrollversuch zeigte - bereits zwischen 130 bis 140°C ab. 40d wurde nicht in Substanz isoliert, sondern nur PMR-spektroskopisch nachgewiesen und aufgrund der charakteristischen PMR-Daten als solches erkannt.

23) 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) aus der Umsetzung von  
18c mit Silberperchlorat

Zu 100 mg (0.22 mmol) 18c wurden in Benzol 50 mg (0.25 mmol) Silberperchlorat gegeben; es fiel sofort Silberbromid aus. Die nach Abtrennen des Niederschlags verbleibende klare Lösung wurde wässrig aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterließ die organische Phase ein hellbraunes Öl. Das davon aufgenommene PMR-Spektrum zeigte, daß neben polymerem Material das Benzol 12 (geschätzte Ausbeute ca. 40%) gebildet worden war.

24 - 26) Thermische Umlagerung der Vinylcyclobutene 18a,  
18c und 18d in Lösung

24) 4-Brom-1,2,3-triphenyl-2a,8b-dihydro-cyclobuta[a]-  
naphthalin (44)

100 mg (0.18 mmol) 18a wurden ca. 15 Stunden in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhitzt; nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein klares Öl, das auf Zusatz von Acetonitril farblose, halbkugelförmige Kristalle lieferte. Ausbeute: 80 mg (94%). Schmp. 135-136°C

|                  |      |   |       |   |      |
|------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{30}H_{21}Br$ | Ber. | C | 78.07 | H | 4.59 |
| (461.1)          | Gef. | C | 78.13 | H | 4.65 |

25) Trans-(1-Brom-2,3,5,6-tetraphenyl)-hexatrien-(1,3,5)  
(40c)

100 mg (0.22 mmol) 18c wurden in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhitzt. Nach 20 Stunden wies die Reaktionsmischung eine PMR-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung von ca. 55% 18c und ca. 40% Hexatrien 40c auf. Beide Komponenten verschwanden dann mit zunehmender Reaktionsdauer zugunsten des Benzols 12. Zur Isolierung des Hexatriens wurde der Versuch zum Zeitpunkt der maximalen Anhäufung von 40c im Gemisch gestoppt. Eine Trennung von 18c und 40c gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril. Die Verbindung 40c kristallisierte aus der Mutterlauge von 18c in Form farbloser, feiner Nadelchen. Schmp. 102-103°C.

|                  |      |   |       |   |      |
|------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{30}H_{23}Br$ | Ber. | C | 77.74 | H | 5.00 |
| (463.1)          | Gef. | C | 77.87 | H | 4.85 |

26) Ringöffnung des Vinylcyclobutens 18d zum Hexatrien 40d

100 mg (0.24 mmol) 18d wurden 20 Stunden in Tetrachlorkohlenstoff auf ca. 60°C erhitzt. Das PMR-Spektrum der Lösung zeigte, daß ein Gemisch aus 40d (ca. 75%) und 18d (ca. 20%) vorlag. Nach mehrtägigem Kochen war dann eine vollständige Umlagerung zu 40d eingetreten.

27 - 29) Reaktionen der Dibromhexatriene 17a - 17c

27) Thermische Isomerisierung von 17a - 17c

Ausgehend von den jeweils reinen Hexatrienen 17a, 17b und 17c gelangte man durch 6-tägiges Rückflußkochen in Toluol (mit einer Spur Jod versetzt) zu identischen Gleichgewichtsgemischen der (PMR-spektroskopisch bestimmten) Zusammensetzung: 17a (35%), 17b (40%) und 17c (25%).

28) Umsetzung von 17a - 17c mit 3 Äquivalenten Brom

Je 300 mg (0.54 mmol) 17a - 17c wurden in 50 ml Chloroform portionsweise mit einer Lösung von 265 mg (1.62 mmol) Brom in 10 ml Chloroform versetzt. Lediglich das erste Äquivalent Brom wurde erkennbar entfärbt. Man ließ die Reaktionsmischung einige Stunden bei Raumtemperatur stehen und entfernte dann das Lösungsmittel. Der resultierende Rückstand wurde mit Aceton gewaschen und abgesaugt. Das farblose feinkristalline Produkt erwies sich in allen drei Fällen

als Verbindung 19a (vgl. Vers. 7). Ausbeute: 250-300 mg (65-78%).

29) Trans-(trans-1,2-trans-5,6-Tetraphenyl)-hexatrien-  
(1,3,5) (48)

Je 300 mg (0.54 mmol) 17a, 17b und 17c wurden in abs. Äthanol unter Zusatz einer Spatelspitze Zink-Pulver ca. 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der verbleibende feste Rückstand mit Methylenchlorid versetzt. Danach wurde filtriert und wässrig aufgearbeitet. Nach Entfernen des Methylenchlorids resultierte ein feinkristalliner gelber Rückstand, der nach Waschen mit Acetonitril ein hellgelbes Pulver lieferte. Ausbeute: 150 mg (70%). Schmp. 161-163°C.

|                |      |   |       |   |      |
|----------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{30}H_{24}$ | Ber. | C | 93.70 | H | 6.30 |
| (384.2)        | Gef. | C | 92.96 | H | 6.26 |

30) 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol (13)

100 mg (0.22 mmol)  $\alpha$ -Bromhexatrien 26b wurde in Substanz für einige Minuten auf ca. 200°C erhitzt, wobei kurzfristig eine heftige Gasentwicklung (Nachweis von Bromwasserstoff durch feuchtes Lackmuspapier) auftrat; nach Abkühlen der Schmelze wurde der gesamte Rückstand in Deuterochloroform gelöst und ein PMR-Spektrum aufgenommen; dies erwies sich als identisch mit dem Spektrum einer authentischen Probe von 13 <sup>1)</sup>.

Mit 100 mg (0.24 mmol)  $\alpha$ -Chlorhexatrien 27b wurde in analoger Weise verfahren. Unter HCl-Eliminierung bildete sich ebenfalls das PMR-spektroskopisch identifizierte Benzol 13. Die Gasentwicklung setzte bei diesem Versuch jedoch erst bei ca. 270°C ein.

31) Trans-(1-Brom-3-cyan-1,2,5,6-tetraphenyl)-hexatriene-(1,3,5) (50a/b); 3-Cyano-1,2-diphenyl-3-(trans-1',2'-dibrom-1',2'-diphenyl-3'-cyclopropyl)cyclopropen

Zu 200 mg (0.49 mmol) 11c in 30 ml Chloroform wurden 80 mg (0.50 mmol) Brom in 5 ml Chloroform getropft. Es trat eine schnelle Entfärbung der Bromlösung ein. Man ließ die Reaktionsmischung ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein orange gefärbter fester Rückstand, dessen PMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß sich 2 Hexatriene (50a/b) und ein Produkt mit intaktem Ringgerüst (51) gebildet hatten. Auf Zusatz von Äther ging die Hauptmenge des Rückstandes wieder in Lösung. Der unlösliche Anteil wurde abgesaugt; es handelte sich dabei um ein zitronengelbes feinkristallines Pulver (50a). Ausbeute: 40 mg (14%). Schmp. 185-186°C.

Die Elementaranalyse wies die Verbindung als Monobromaddukt von 11c aus, der um ca. 2% zu hoch liegende Kohlenstoffwert zeigte jedoch eine Verunreinigung durch nicht umgesetztes 11c an.

Das Filtrat von 50a wurde etwas eingeengt und mit n-Pentan versetzt; durch Tieftemperaturkristallisation (-78°C) konnte

ein gelboranger Feststoff (51) erhalten werden. Ausbeute: 30 mg (16%). Schmp. 68°C (Zersetzung).

|                     |      |   |       |   |      |   |      |
|---------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{31}H_{21}NBr_2$ | Ber. | C | 65.61 | H | 3.70 | N | 2.47 |
| (567.0)             | Gef. | C | 66.48 | H | 4.15 | N | 3.21 |

In der Mutterlauge von 51 konnte PMR-spektroskopisch das Hexatrien 50b nachgewiesen werden.

32) Umsetzung von 11c mit Brom- und Chlorwasserstoff

In eine Lösung von 100 mg (0.25 mmol) 11c in 20 ml Chloroform wurde ca. 15 Minuten Bromwasserstoff mit mäßiger Geschwindigkeit eingeleitet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende braune Öl wurde PMR-spektroskopisch untersucht; das ausschließliche Auftreten von Signalen im Bereich zwischen 3 und 4 $\tau$  deutete auf die Bildung eines Gemisches von HBr-Addukten mit Hexatrien-Struktur (52) hin. Ein analog durchgeführter Ansatz mit 11c und Chlorwasserstoff führte zu keiner Reaktion; es konnte nur unverändertes 11c zurückisoliert werden.

33) 1-Brom-2,3,5,6-tetraphenylbenzol (53)

In eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) 11b in 20 ml Chloroform wurde einige Minuten Bromwasserstoff eingeleitet. Die Reaktionslösung verfärbte sich nach dunkelrot. Von dem nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öl wurde ein PMR-Spektrum aufgenommen; es zeigte, daß sich neben polymerem Material das Benzol 53 in ca. 70%iger Ausbeute gebildet hatte.

Aus Äther konnte es in Form leicht rosa gefärbter, filziger Nadelchen erhalten werden. Ausbeute: 65 mg (58%). Schmp. 201-202°C.

|                  |      |   |       |   |      |
|------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{30}H_{21}Br$ | Ber. | C | 78.07 | H | 4.56 |
| (461.1)          | Gef. | C | 77.94 | H | 5.07 |

34) 1,2-Diphenyl-3-(1',2'-diphenyl-3'-cyclopropenyl)-  
cyclopropenylium-Perbromid (15c)

100 mg (0.24) mmol 11b wurden in 20 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 50 mg (0.33 mmol) Trimethylsilylbromid in 5 ml Äther versetzt. Es fiel sofort ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag (15c) aus, der beim Absaugen an Luft zerfloß. Unter Stickstoff konnte ein feinkristallines Pulver isoliert werden. Ausbeute: 30 mg (60%). Schmp. 55°C (Zersetzung).

|                    |      |   |       |   |      |
|--------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{30}H_{21}Br_3$ | Ber. | C | 57.97 | H | 3.38 |
| (621.0)            | Gef. | C | 62.82 | H | 4.66 |

Die Abweichungen von den berechneten Analysenwerten sind mit einer Verunreinigung des Perbromids 15c durch das Bromid 15b zu erklären.

Die Mutterlauge von 15c enthielt nach Aussage des PMR-Spektrums neben Trimethylsilyl-methyl-äther nur noch polymeres Material.

- 35) N-Chlorsulfonyl- 1,2,3-triphenyl-2a,8b-dihydrocyclo-  
buta[a]naphthyl-4-amid (63)  
2- Iminochlorsulfonyl- 3,4,5,6-tetraphenyl-5a,6a-di-  
hydrocyclobuta[a]-pyran (62)  
1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12)

Zu 2.0 g (5.25 mmol) 11a wurden in 100 ml absolutem Methylenchlorid bei -30°C 800 mg (5.65 mmol) Chlorsulfonylisocyanat (in 10 ml Methylenchlorid) getropft. Die anfänglich zitronengelbe Lösung verfärbte sich nach vollendetem CSI-Zusatz beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach gelbbraun. Nach Abrotieren des Lösungsmittels verblieb ein dunkelbrauner Rückstand. Von einer Probe der Gesamtmischung wurde ein PMR-Spektrum aufgenommen und die Produktverteilung bestimmt: 62 (ca. 30%), 63 (ca. 10%) und 12 (ca. 30%). Das Öl ergab auf Zusatz von Chloroform 150 mg (5%) eines feinkristallinen hellgelben Produkts (63). Schmp. 214-215°C

|                       |      |   |       |   |      |   |      |
|-----------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{31}H_{22}ClNO_3S$ | Ber. | C | 71.04 | H | 4.20 | N | 2.67 |
| (523.7)               | Gef. | C | 73.12 | H | 4.49 | N | 3.00 |

Die Mutterlauge von 63 lieferte nach Abdunsten des Lösungsmittels einen festen dunkelbraunen Rückstand. Aus Acetonitril erhielt man schwach rosa gefärbte Nadelchen (62). Ausbeute: 450 mg (16%). Schmp. 195-196°C (Zersetzung).

|                       |      |       |   |      |   |      |
|-----------------------|------|-------|---|------|---|------|
| $C_{31}H_{22}ClNO_3S$ | Ber. | 71.04 | H | 4.20 | N | 2.67 |
| (523.7)               | Gef. | 72.73 | H | 4.35 | N | 2.17 |

Aus der Mutterlauge von 62 konnte nach Einengen der Lösung ein kristallines Gemisch aus 62 und 12 erhalten werden. Die relativ schlechten Analysenwerte von 63 und 62 dürften auf eine Verunreinigung durch 12 zurückzuführen sein.

36) 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (12) aus 62

100 mg (0.19 mmol) 62 wurden in Substanz etwa 10 Sekunden auf ca. 250°C erhitzt. Das nach dem Abkühlen aufgenommene PMR-Spektrum zeigte, daß sich das Benzol 12 neben wenig polymerem Material in ca. 80%iger Ausbeute gebildet hatte.

37) 3,3-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-äther (67)

Der Äther wurde nach der geringfügig modifizierten Methode von G.Farnum und M.Burr<sup>82)</sup> durch Zugabe einer Lösung des Diphenylcyclopropenylium-Perchlorats (8a) in Acetonitril zu einer wässrigen Kaliumdihydrogenphosphit-Lösung hergestellt.

38) 3,3-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-sulfon (68)

Das Sulfon 68 wurde nach dem Verfahren von R.Weiss und C. Schlierf<sup>85)</sup> aus dem Diphenylcyclopropenylium-Perchlorat (8a) und Natriumdithionit dargestellt: Man gibt beide Komponenten in Acetonitril zusammen und rührt die entstehende Suspension einige Stunden bei Raumtemperatur. Der Bodenkörper wird dann abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; es bleibt 68 zurück, das an der Luft getrocknet wird.

- 39) 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen (70a), Diphenyl-  
cyclopropenylum-Perbromid (8b) und  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl-  
zimaldehyd (71)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.50 mmol) 3,3'-Bis-(1,2-di-phenylcyclopropenyl)-äther (67) in 50 ml Chloroform wurden 80 mg (0.50 mmol) Brom in 5 ml Chloroform getropft; es war eine spontane Entfärbung der Brom-Lösung zu beobachten. Das PMR-Spektrum der Gesamtmischung zeigte das Vorliegen von 70a und 71 im Verhältnis 1:1 an. Um 70a aus dem Gemisch abzutrennen, wurde ein weiteres Äquivalent Brom zugesetzt. Es fiel ein orangefarbener, schimmernder Niederschlag (8b) aus. Ausbeute: 210 mg (48%). Schmp. 135°C

|                    |      |   |       |   |      |
|--------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{15}H_{11}Br_3$ | Ber. | C | 41.79 | H | 2.57 |
| (430.7)            | Gef. | C | 41.58 | H | 2.57 |

Die Mutterlauge von 8b ergab nach Abziehen des Lösungsmittels und Zusatz von Äther feine filzige Nadelchen (71). Ausbeute: 100 mg (35%). Schmp.

|                   |      |   |       |   |      |
|-------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{15}H_{11}BrO$ | Ber. | C | 62.72 | H | 3.83 |
| (287.0)           | Gef. | C | 60.49 | H | 3.73 |

70a wurde in Versuch 38) in Substanz isoliert.

- 40) 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen (70a) aus der Umsetzung  
von 67 mit Bromwasserstoff

In eine Lösung von 500 mg (1.26 mmol) 67 in 50 ml Benzol

bei Raumtemperatur etwa 1 Äquivalent gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Nachdem das bei der Reaktion gebildete Wasser durch Trocknen mit Magnesiumsulfat entfernt worden war, wurde das Lösungsmittel abrotiert. Das zurückbleibende hellbraune Öl erstarrte nach kurzer Zeit zu nadelförmigen Kriställchen, die mit einer gekühlten Mischung aus Äther und Pentan ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) aus dem Kolben gespült wurden.

Ausbeute: 200 mg (37%). Schmp.  $105-106^{\circ}\text{C}$

|                                       |      |   |       |   |      |
|---------------------------------------|------|---|-------|---|------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$ | Ber. | C | 66.42 | H | 4.08 |
| (271.0)                               | Gef. | C | 66.57 | H | 4.15 |

41) Umsetzung von 67 mit Bromwasserstoff im Unterschuß

In die unter 38) beschriebene Lösung wurde etwa ein halbes Äquivalent Bromwasserstoff eingeleitet. Eine PMR-spektroskopisch untersuchte Probe des Reaktionsgemisches zeigte ein stark verbreitertes Signal, das zwischen den Signalen der Methinprotonen von 67 bzw. 70a lag. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergab sich ein kristalliner Feststoff, der aufgrund des IR-Spektrums als Gemisch aus 67 und 70a identifiziert werden konnte.

42) Umsetzung von 67 mit Bromwasserstoff im Überschuß

Wie Versuch 38), nur mit 5-facher Menge Bromwasserstoff. Das nach dem Abrotieren des Benzols verbliebene hellbraune Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Eine PMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß ein Gemisch aus mindestens 4 Produkten vorlag. Nach Lage und Kopplung

der Signale handelte es sich wahrscheinlich um stereo-isomere 2,3-Dibrom-1,2-diphenylcyclopropane sowie ringgeöffnete Verbindungen. Das Hauptprodukt (ca. 60%, PMR-spektroskopisch bestimmt) stellt ein 1,2-Diphenyl-2,3-dibromcyclopropan mit folgenden PMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) dar:

$\tau = 6.23$  (d, 1H),  $\tau = 7.23$  (d, 1H),  $J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz

43) 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropan (70a) aus der Umsetzung des Sulfons 68 mit Brom

200 mg (0.45 mmol) 68 wurden in 30 ml Chloroform mit 80 mg (0.50 mmol) Brom in 5 ml Chloroform portionsweise versetzt. Die Brom-Lösung entfärbte sich spontan. Bei Überschreiten des Äquivalenzpunktes konnte das Auskristallisieren eines orange gefärbten, feinen Niederschlags (8b) beobachtet werden. Das Filtrat ergab nach Entfernen des Lösungsmittels ein hellbraunes Öl, das nach kurzer Zeit nadelförmig durchkristallisierte. Es handelte sich, wie ein Vergleich der PMR-Daten zeigte, um das in Vers. 40 isolierte Brom-Cyclopropan 70a. Aus einer tiefgekühlten Mischung aus Äther/n-Pentan konnten feine Nadelchen erhalten werden. Ausbeute: 150 mg (62%).

44) 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropan (70b)

In eine Lösung von 3.0 g (7.6 mmol) 67 in 250 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur ca. 30 Minuten Chlorwasserstoff mit mäßiger Geschwindigkeit eingeleitet. Nachdem überschüssiger Chlorwasserstoff mit Stickstoff vertrieben worden war,

wurde die Lösung mit Magnesiumsulfat versetzt, um das bei der Reaktion gebildete Wasser zu binden. Die nach Abtrennung des Trockenmittels verbleibende Lösung lieferte nach dem Entfernen des Benzols ein hellgelbes Öl, das beim Abkühlen innerhalb weniger Minuten erstarrte. Umkristallisation aus wenig n-Pentan ergab ein blaßgelbes, in langen Nadeln kristallisierendes Produkt. Ausbeute: 3.0 g (88%). Schmp. 83-85°C.

|                  |      |   |       |   |      |
|------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{15}H_{11}Cl$ | Ber. | C | 79.47 | H | 4.89 |
| (226.5)          | Gef. | C | 79.42 | H | 4.85 |

45) 3-Halogen-1,2-diphenylcyclopropene (70a-70c) aus der Umsetzung des Kations 8a mit salzartigen Halogeniden

a) 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen (70a) und 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropen (70b)

Diphenylcyclopropenylm-Perchlorat (8a) wurde in Acetonitril gelöst und mit jeweils der äquivalenten Menge an Tetraalkylammonium-bromid bzw. -chlorid versetzt. Durch Zusatz von Äther gelang die Ausfällung des bei der Reaktion gebildeten Tetraalkylammonium-Perchlorats. Die PMR-spektroskopische Untersuchung des in Acetonitril/Äther löslichen Anteils zeigte, daß sich in beiden Fällen die gewünschten Cyclopropene 70a und 70b in nur geringer Ausbeute neben polymeren Produkten gebildet hatten.

b) 3-Jod-1,2-diphenylcyclopropen (70c)

Es wurde zunächst eine Lösung von 860 mg (5.18 mmol) Kaliumjodid in 50 ml absolutem sauerstofffreiem Acetonitril hergestellt. Dieser Lösung setzte man dann 1.0 g (3.44 mmol) Diphenylcyclopropenylium-Perchlorat in 30 ml Acetonitril zu. Es trat eine schwache, dann schnell stärker werdende Trübung infolge des ausfallenden Kaliumperchlorats auf. Nachdem dieser Vorgang beendet war, entfernte man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur in Vakuum. Aus dem zurückbleibenden Kristallbrei wurde die organische Komponente mit Äther herausgelöst. Durch Abrotieren des Äthers konnte ein hellbrauner kristalliner Rückstand gewonnen werden (70c).  
Ausbeute: 800 mg (73%). Schmp. 70°C (Zersetzung).

|                 |      |   |       |   |      |
|-----------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{15}H_{11}J$ | Ber. | C | 56.60 | H | 3.48 |
| (318.0)         | Gef. | C | 56.78 | H | 3.68 |

46) Diphenylcyclopropenylium-Perjodid (8d)

Zu 200 mg (0.45 mmol) 68 in 30 ml Chloroform wurde eine Lösung von 120 mg (0.47 mmol) Jod in 40 ml Chloroform getropft. Es bildete sich bereits vor vollendetem Zusatz des ersten Äquivalents Jod ein Niederschlag aus grünschwartzschimmernden Kriställchen. Die zu diesem Zeitpunkt PMR-spektroskopisch untersuchte Mutterlauge enthielt ausschließlich 68. Nach Zusatz eines zweiten Äquivalents Jod war die Fragmentierung von 68 zu 8d vollständig abgelaufen. Die in Chloroform ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt.

Ausbeute: 500 mg (93%). Schmp. 140°C.

|                   |      |   |       |   |      |
|-------------------|------|---|-------|---|------|
| $C_{15}H_{11}J_3$ | Ber. | C | 31.47 | H | 1.94 |
| (571.8)           | Gef. | C | 31.96 | H | 2.17 |

47) Dissoziation von  $70c$  in Deuterochloroform - Bildung der Folgeprodukte  $12$  und  $8d$

100 mg (0.32 mmol)  $70c$  ließ man im NMR-Röhrchen in Deuterochloroform bei Raumtemperatur am Tageslicht stehen. Es schieden sich allmählich grünschwarz schimmernde Kriställchen aus der Lösung ab. Nach 7 Tagen wurden 30 mg des Produkts, das sich als Diphenylcyclopropenylium-Perjodid erwies ( $8d$ ), abgesaugt und die Mutterlauge PMR-spektroskopisch untersucht. Neben polymerem Material konnte als einziges definiertes Produkt das Benzol  $12$  nachgewiesen werden.

48) Diphenylcyclopropenylium-bromid ( $8c$ ) und -chlorid ( $8f$ )

Je 30 mg von  $70a$  und  $70b$  wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Beide Röhrchen wurden verschlossen und in einer Aceton/Trockeneismischung gekühlt. Dann gab man mit einer vorgekühlten Pipette rasch flüssiges Schwefeldioxid hinzu. Bei ca. -40°C lag in beiden Fällen eine klare, hellgelb gefärbte Lösung vor. Die Spektren wurden bei Temperaturen zwischen -50°C und -20°C aufgenommen. Innerhalb dieses Bereichs waren keine Veränderungen festzustellen. Es waren jeweils die für Diphenylcyclopropenylium-Kationen charakteristischen Signale zu beobachten. Die nach Abdampfen des

flüssigen Schwefeldioxids verbleibenden festen Rückstände, konnten als die kovalenten Verbindungen 70a und 70b identifiziert werden.

49) 3,3'-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-thioäther (78)

In eine Lösung von 190 mg (0.84 mmol) 70b in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde einige Minuten gasförmiger Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte neben polymeren Produkten die Bildung von 78 in ca. 60%iger Ausbeute an. Das nach Entfernen des Lösungsmittels resultierende Öl wurde mit wenig Äther versetzt und ins Tiefkühlfach gestellt. Es kristallisierten hellgelbe filzige Nadelchen aus. Ausbeute: 40 mg (23%). Schmp. 120°C.

|                 |      |   |       |   |      |   |      |
|-----------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{30}H_{22}S$ | Ber. | C | 86.91 | H | 5.35 | S | 7.74 |
| (414.2)         | Gef. | C | 86.47 | H | 5.25 | S | 7.80 |

50) 3-Methylmercapto-1,2-diphenylcyclopropen (79)

500 mg (2.21 mmol) 70b wurden mit gerade so viel Dimethylsulfid versetzt, daß eine klare Lösung resultierte. Nach Abziehen des Lösungsmittels (und überschüssigen Reaktionspartnern) blieb ein hellgelbes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Um letzte Reste an Dimethylsulfid zu entfernen, wurde das Öl mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt und bei einer Temperatur von 80°C einrotiert. Eine Probe des Öls wurde PMR-spektroskopisch untersucht; es zeigte sich, daß 79 in nahezu 100%iger Ausbeute gebildet worden war.

51) 1,2-Diphenyl-cyclopropen-3-phosphonsäure-dimethyl-  
ester (81)

Man gab 330 mg (1.46 mmol) 70b und 185 mg (1.49 mmol) Trimethylphosphit in abs. Methylenchlorid zusammen und ließ die Reaktionsmischung ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl (81) zurück, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. PMR-spektroskopisch konnte die Bildung des Phosphonesters 81 (Ausbeute: ca. 80%) nachgewiesen werden.

52) Intermolekulare Austauschreaktionen zwischen 70b und  
den Äthern 67, 78 und 79

Es wurden jeweils 50 mg des betreffenden Äthers in Deuteriochloroform gelöst und die PMR-Spektren der reinen Verbindungen aufgenommen. Dann erfolgte in allen Fällen der portionsweise Zusatz von 70b; die jeweiligen molaren Zusammensetzungen sind im allgemeinen Teil angegeben. Alle Messungen wurden bei der Standardtemperatur von +40°C durchgeführt. In einem Fall (67 + 70b) wurde das Spektrum auch bei -40°C aufgenommen; es war jedoch keinerlei Veränderung im Vergleich mit dem bei +40°C gemessenen Spektrum zu registrieren.

53) 3-Azido-1,2-diphenylcyclopropen (84)

800 mg (0.35 mmol) 70b wurden im NMR-Röhrchen in Deuteriochloroform mit 45 mg (0.35 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Aus dem unmittelbar danach aufgenommenen PMR-Spektrum war

ersichtlich, daß sich 84 (die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit dem PMR-Spektrum einer authentischen Probe von 84) in fast 100%iger Ausbeute gebildet hatte. Als Nebenprodukt hatte sich nur Trimethylsilylchlorid gebildet.

54) 3-Isothiocyanto-1,2-diphenylcyclopropen (85)

80 mg (0.35 mmol) 70b wurden im NMR-Röhrchen in Deuteriochloroform mit 130 mg (1.0 mmol) Trimethylsilylisothiocyanoat versetzt. Die Bildung von 85 (ca. 70%) konnte PMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

55) 3-Cyano-1,2-diphenylcyclopropen (86a)

480 mg (2.12 mmol) 70b wurden in abs. Chloroform mit 250 mg (2.55 mmol) Trimethylsilylcyanid versetzt. Aus dem nach 4 Tagen aufgenommenen PMR-Spektrum ging hervor, daß sich 86a in ca. 50%iger Ausbeute gebildet hatte. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten blieb ein farbloses Öl zurück, das nach Zusatz von Äther/n-Hexan im Laufe mehrerer Tage feine, farblose Kristalle lieferte.

Ausbeute: 150 mg (33%). Schmp. 113-115°C.

56) 3-Dimethylamino-1,2-diphenylcyclopropen-hydrochlorid (92)

Zu einer Lösung von 400 mg (1.77 mmol) 70b in 30 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 210 mg (1.80 mmol) Trimethylsilyl-dimethylamin (91) in 5 ml abs. Äther getropft.

Es bildete sich ein voluminöser hygroskopischer Niederschlag, der unter Stickstoff abgesaugt wurde. Schwach gelbes, amorphes Pulver; Ausbeute: 350 mg (74%). Schmp. 145-147°C.

|                  |      |   |       |   |      |   |      |
|------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{17}H_{18}Cl$ | Ber. | C | 75.11 | H | 6.68 | N | 5.15 |
| (271.6)          | Gef. | C | 74.80 | H | 6.64 | N | 5.04 |

57) 3-Dimethylamino-1,2-diphenylcyclopropen (93).

Eine Lösung von 20 mg (0.074 mmol) 92 wurde in Deuterochloroform im NMR-Röhrchen mit 50 mg (2.09 mmol) Natriumhydrid versetzt; für einige Minuten war eine heftige Gasentwicklung zu beobachten. Das kurz danach aufgenommene PMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von 93 an. 93 konnte nicht in Substanz isoliert werden. Entfernte man aus einer Lösung von PMR-spektroskopisch reinem 93 das Solvens, so resultierte lediglich polymeres Material.

58) 4,4,4-Trichlor-3-dimethylamino-1-deutero-cis-1,2-diphenylbuten-(1) (94)

200 mg (0.74 mmol) 92 wurden in Deuterochloroform mit 100 mg (4.18 mmol) NaH im NMR-Röhrchen versetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Wie das PMR-Spektrum zeigte, hatte sich das primär gebildete 93 in das ringgeöffnete Produkt 94 umgelagert. Nach Abtrennen des ungelösten Natriumhydrids wurde zur Vergrößerung des Lösungsmittelvolumens etwas Methylenchlorid zugesetzt. Die organische Phase wurde dann mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Mag-

nesiumsulfat einrotiert. Das resultierende Öl lieferte auf Zusatz von Acetonitril ein hellgelbes kristallines Produkt. Ausbeute: 150 mg (48%). Schmp. 95-96°C.

|                     |      |   |       |   |      |   |      |
|---------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{18}H_{17}Cl_3N$ | Ber. | C | 60.77 | H | 5.08 | N | 3.95 |
| (355.5)             | Gef. | C | 60.27 | H | 5.16 | N | 4.20 |

59) 3-Amino-1,2-diphenylcyclopropen-hydrochlorid (98)

Mit 400 mg (1.77 mmol) 70b und 235 mg (1.80 mmol) Tri-äthylsilyl-amin (97); Durchführung analog Vers. 54. Farbloses, stark hygroskopisches Pulver. Ausbeute: 330 mg (77%). Schmp. 172-173°C.

|                   |      |   |       |   |      |   |      |
|-------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{15}H_{14}ClN$ | Ber. | C | 73.81 | H | 5.78 | N | 5.89 |
| (243.6)           | Gef. | C | 72.15 | H | 5.95 | N | 5.78 |

60) Deprotonierung von 98

Analog Vers. 55, mit 15 mg (0.067 mmol) 98 und 50 mg (2.09 mmol) Natriumhydrid. Wie das PMR-Spektrum zeigte, trat mit Zugabe der Base eine spontane Ringöffnung zu undefinierbaren Produkten ein.

61) 3-Phenylamino-1,2-diphenylcyclopropen-hydrochlorid  
(108)

500 mg (2.21 mmol) 70b wurden in 30 ml abs. Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 210 mg (2.25 mmol) Anilin unter Rühren tropfenweise versetzt. Es fiel ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit

Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 580 mg (82%). Schmp. 135-136°C.

|                   |      |   |       |   |      |   |      |
|-------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{21}H_{18}ClN$ | Ber. | C | 78.75 | H | 5.62 | N | 4.37 |
| (319.6)           | Gef. | C | 77.80 | H | 5.60 | N | 4.76 |

62) 3-Phenylamino-1,2-diphenylcyclopropen (110)

a) 40 mg (0.125 mmol) 108 wurden in einem NMR-Röhrchen in Deuteriochloroform mit 50 mg Natriumhydrid versetzt. Nach Beendigung einer heftigen Gasentwicklung wurde ein PMR-Spektrum aufgenommen; 110 konnte als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Im Verlauf mehrerer Tage trat eine Umlagerung zu offenkettigen, nicht näher untersuchten Produkten ein.

b) analog a), nur mit Deuterobenzol als Solvens; das nach 2 Tagen aufgenommene PMR-Spektrum ließ erkennen, daß 110 noch zu ca. 80% vorlag.

63) 3-(p-Nitrophenyl)amino-1,2-diphenylcyclopropen (106)

a) 200 mg (0.88 mmol) 70b wurden zusammen mit 120 mg (0.88 mmol) p-Nitroanilin in 30 ml abs. Methylenchlorid gelöst und ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein rotbrauner fester Rückstand, der laut PMR-Spektrum ein 1:1-Gemisch aus 108 und dem Hydrochlorid 105 darstellte. Durch Behandeln mit siedendem n-Pentan konnte 108 herausgelöst werden. In der Kälte fiel es als gelboranger, amorpher Niederschlag an. Ausbeute: 120 mg (41%). Schmp. 116-118°C.

b) Beide Komponenten (Ansatz wie unter a)) wurden innig vermennt und in Substanz in einem Reagenzglas soweit erhitzt, bis gerade eine Schmelze resultierte. Chlorwasserstoffentwicklung konnte mit befeuchtetem Lackmuspapier nachgewiesen werden. Die erstarrte Schmelze wurde aus n-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 230 mg (70%).

|                      |      |   |       |   |      |   |      |
|----------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{21}H_{16}N_2O_2$ | Ber. | C | 76.80 | H | 4.88 | N | 8.55 |
| (328.2)              | Gef. | C | 76.50 | H | 5.02 | N | 7.76 |

64) 3-(o-Nitrophenyl)amino-1,2-diphenylcyclopropen (109)

Analog Vers. 61a. Orangefarbenes, amorphes Produkt. Ausbeute: 250 mg (76%). Schmp. 122-124°C.

|                      |      |   |       |   |      |   |      |
|----------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{21}H_{16}N_2O_2$ | Ber. | C | 76.80 | H | 4.58 | N | 8.67 |
| (328.2)              | Gef. | C | 75.89 | H | 5.17 | N | 8.55 |

65) 3-(o-Nitro-p-chlorphenyl)amino-1,2-diphenylcyclopropen (107)

Analog Versuch 61a, mit 200 mg (0.88 mmol) 7Ob und 150 mg (0.88 mmol) o-Nitro-p-chloranilin. Aus Äther gelboranges, kristallines Produkt. Ausbeute: 280 mg (88%). Schmp. 173°C.

|                        |      |   |       |   |      |   |      |
|------------------------|------|---|-------|---|------|---|------|
| $C_{21}H_{15}ClN_2O_2$ | Ber. | C | 69.70 | H | 4.14 | N | 7.72 |
| (363.6)                | Gef. | C | 69.60 | H | 4.33 | N | 7.63 |

66) 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (121 und 12)

aus der Umsetzung von 70b mit dem Nickelkomplex 111

220 mg (0.79 mmol) 111 wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 300 mg (1.32 mmol) 70b in 20 ml Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit trat eine Verfärbung nach dunkelbraun bis schwarz auf. Nach Zusatz von 50 ml Äther hellte sich die Lösung auf und es konnte ein brauner Niederschlag abgesaugt werden, der nach Waschen mit Chloroform eine gelbgrüne Farbe annahm und als Nickelchlorid identifiziert werden konnte. Aus dem Filtrat konnte nach Entfernen des Lösungsmittels ein Öl gewonnen werden, das auf Zusatz von Äther über Nacht bei Raumtemperatur hellgelbe Kristalle lieferte (121). Ausbeute: 90 mg (35%).

Die Identifizierung von 121 erfolgte durch Vergleich mit dem PMR- und IR-Spektrum einer authentischen Probe des 1,2,3,5-Tetraphenylbenzols <sup>1)</sup>.

Wie PMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, enthielt die Mutterlauge von 121 neben Polymeren ein Gemisch aus 121 und 12 im Verhältnis von etwa 3:1.



#### D. Zusammenfassung



1. 1,2,1',2'-Tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11a) liefert mit Halogenen oder Protonensäuren Additionsverbindungen folgenden Typs:

- 1:1- bzw. 1:2-Addukte mit intaktem Ringgerüst
- 1:1-Addukte mit Hexatrien-Struktur
- 1:2-Addukte mit Hexadien-(1,5)-Struktur
- 1:1-Addukte mit Vinylcyclobuten-Struktur

Durch Anwendung spezifischer Reaktionsbedingungen läßt sich die Produktverteilung steuern.

2. Die Vinylcyclobutene 18a, 18c und 18d sind als stabile Abfangprodukte einer aus 11a unter dem Einfluß von  $X_2$  ( $X = Br$ ) und  $HX$  ( $X = Br, Cl$ ) erzeugten Vinylcyclobutenyl-Zwischenstufe aufzufassen.

Damit wird die mechanistische Parallele zur  $Ag^+$ -katalysierten Umlagerung von 11a deutlich (Lit. 1,20). Elektrophile bewirken also ganz allgemein eine Ringöffnungs-Ringerweiterungssequenz von 11a.

3. Halogenaddukte von 11a, die ein intaktes Ringgerüst aufweisen, sind sehr wahrscheinlich nach einem radikalischen, solche mit Vinylcyclobuten- bzw. Hexatrien-Struktur nach einem ionischen Mechanismus entstanden.

4. Vinylcyclobutene vom Typ 34 sind bei Raumtemperatur instabil und können als Vorläufer der 1,2,5,6-Tetraphenylhexatriene 17a-17c, 26 und 27 betrachtet werden.

5. 11a kann die radikalische Chlorierung von Benzol initiieren.

6. Die Vinylcyclobutene 18a und 18c gehen bei der Thermolyse in Substanz unter Eliminierung von Brom bzw. Bromwasserstoff in das Benzol 12 über; 18d öffnet unter diesen Bedingungen zum Hexatrien 40d.
7. Bei der Thermolyse in Lösung ergibt 18a ein Dihydronaphthalinderivat (44).
8. Die bei der Umsetzung von 11a mit Chlorsulfonylisocyanat gebildeten Verbindungen (Dihydronaphthalinderivat 62 und Dihydropyraninderivat 63) sind Produkte intramolekularer Konkurrenzreaktionen einer 1,6-dipolaren Zwischenstufe.
9. Aus dem 3-Cyano-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyl (11c) bildet sich mit Brom bzw. Bromwasserstoff kein Vinylcyclobuten. Die in Brückenkopfposition befindliche Cyan-Gruppe blockiert die hierzu nötigen kationischen Umlagerungsschritte. Auch hier besteht eine Parallele zur  $\text{Ag}^+$ -katalysierten Umlagerung von 11c (Lit. 1,21).
10. Bei der Umsetzung des 3-Methoxy-1,2,1',2'-tetraphenyl-3,3'-bicyclopropenyls (11b) mit Bromwasserstoff tritt Ätherspaltung und Umlagerung des dabei resultierenden 1,2-Diphenyl-3-(1',2'-diphenyl-3'-cyclopropenyl)-cyclopropenylum-bromids (15b) zum 1-Brom-2,3,5,6-tetraphenylbenzol (53) ein.
11. Der 3,3-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-äther (67) fragmentiert unter dem Einfluß von Brom zum 3-Brom-1,2-diphenylcyclopropen (70a) und zum  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimaldehyd (71).

12. Entgegen Literaturangaben entsteht aus der Umsetzung des Äthers 67 mit Bromwasserstoff das 3-Bromcyclopropen 70a und nicht das Diphenylcyclopropenyl-Bromid (8c).
13. Durch Umsetzung des 3-Chlor-1,2-diphenylcyclopropens (70b) mit Schwefelwasserstoff konnte der bislang unbekannte 3,3-Bis-(1,2-diphenylcyclopropenyl)-thioäther (78) dargestellt werden. Ein weiterer neuer Thioäther resultiert aus der Reaktion von 70b mit Dimethylsulfid.
14. Wie PMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, treten in Gemischen des 3-Chlorcyclopropens 70b mit dem Äther 67, sowie den Thioäthern 78 und 79 kurzlebige tri- bzw. dicyclopropenylsubstituierte "Onium-Systeme" im Gleichgewicht mit den jeweiligen Ausgangskomponenten auf.
15. Es wurden erstmals einige Vertreter aus der bislang unbekannten Verbindungsklasse der 3-Aminocyclopropene dargestellt.  
Während einige dieser Amine eine zur Isolierung ausreichende Stabilität aufweisen, zeigen andere eine relativ starke Neigung zur Ringöffnung; ein Existenznachweis gelang hier nur PMR-spektroskopisch.  
Die Ringöffnungstendenz der 3-Aminocyclopropene kann durch Variation der Elektronendichte am Stickstoff stark beeinflusst werden.

Die ringgeöffnete Form des 3-Dimethylamino-1,2-diphenylcyclopropens (93) läßt sich in Form eines Abfangprodukts isolieren.

16. Das 3-Chlorcyclopropen 7Ob wird durch Bis-[cyclooctadien-(1,5)]-nickel reduktiv dimerisiert. Als Umlagerungsprodukte eines als Primärprodukt anzunehmenden Bicyclopropenyls entstehen die Tetraphenylbenzole 121 und 12. Die experimentellen Befunde lassen sich am besten durch eine Prismanzwischenstufe erklären.

## E. Literaturverzeichnis



- 1) S.Andrae, Dissertation, Universität München 1975
- 2) Reviews: a) E.E.van Tamelen, S.P.Pappas und K.L.Kirk, J.Am.Chem.Soc. 93, 6092 (1971)  
b) L.T.Scott und M.Jones, Jr., Chem.Rev. 1972, 181  
c) E.E.van Tamelen, Angew.Chem. 77, 759 (1965)  
d) E.E.van Tamelen, Accounts Chem.Res. 5, 186 (1972)
- 3) T.J.Katz und N.Acton, J.Am.Chem.Soc. 95, 2738 (1973)
- 4) T.J.Katz, E.J.Wang und N.Acton, J.Am.Chem.Soc. 93, 3782 (1971)
- 5) E.E.van Tamelen und S.Pappas, J.Am.Chem.Soc. 85, 3297 (1963)
- 6) R.Breslow und P.Gal, J.Am.Chem.Soc. 81, 4747 (1959)
- 7) R.Breslow, P.Gal, H.W.Chang und L.Altmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 5139 (1965)
- 8) K.L.Kaiser, R.F.Childs, P.M.Maitlis, J.Am.Chem.Soc. 93, 1271 (1971)
- 9) Leo A.Paquette, G.R.Krow, J.M.Bollinger, G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 90, 7147 (1968)
- 10) Eugene E.van Tamelen and Daniel Carty, J.Am.Chem.Soc. 93, 6102 (1971)
- 11) H.Hogeveen und H.C.Volger, Chem.Comm. 1967, 1133
- 12) H.C.Volger und H.Hogeveen, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 86, 830 (1967)
- 13) C.J.Attridge und S.J.Maddock, J.Organometal.Chem. 26, C65 (1971)
- 14) L.A.Paquette, R.J.Haluska, M.R.Short, L.K.Read und J.Clardy, J.Am.Chem.Soc. 94, 529 (1972)
- 15) H.Hogeveen, P.W.Kwant, E.P.Schudde und P.A.Wade, J.Am.Chem.Soc. 94, 7518 (1974)

- 16) R.Weiss und C.Schlierf, Angew.Chem. 83, 887 (1971)
- 17) G.L.Closs, Advan.Alicycl.Chem., Vol. 1, S. 53-127,  
Acad.Press, Inc., New York 1966
- 18) T.Eicher und A.-M.Hansen, Chem.Ber. 102, 319 (1969)
- 19) R.Weiss und K.Schlöter, Tetrahedron Lett. 1975, 3491
- 20) R.Weiss und S.Andrae, Angew.Chem. 85, 145 (1973)
- 21) R.Weiss und S.Andrae, Angew.Chem. 85, 147 (1973)
- 22) W.H.de Wolf, J.W.v.Straten und F.Bickelhaupt,  
Tetrahedron Lett. 1972, 3509
- 23) I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt,  
Tetrahedron Lett. 1974, 2813
- 24) R.Weiss, C.Schlierf, H.Kölbl, S.Andrae und H.P.Kempcke,  
unveröffentlichte Arbeitsvorschrift
- 25) R.Weiss und H.P.Kempcke, Tetrahedron Lett. 1974, 155
- 26) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 114, Georg Thieme  
Verlag Stuttgart, 1973
- 27) P.Courtot und R.Rumin, Tetrahedron Lett. 1968, 1091
- 28) D.H.Williams und J.Fleming, "Spektroskopische Methoden  
in der organischen Chemie", S. 53, Georg Thieme Verlag  
Stuttgart, 1968
- 29) H.H.Stechl, Chem.Ber. 97, 2681 (1964)
- 30) R.B.Atkins und B.M.Trost, J.Org.Chem. 37, 3133 (1972)
- 31) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 375, Georg Thieme  
Verlag Stuttgart, 1973
- 32) R.N.Beale und E.M.Roe, J.Chem.Soc. 1953, 2755
- 33) R.Weiss und S.Andrae, Angew.Chem. 86, 276 (1974)
- 34) R.Breslow, J.Lockart und A.Small, J.Am.Chem.Soc. 84,  
2793 (1962)

- 35) R.Stroh und W.Hahn in: Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 5/3, S. 557, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1962
- 36) T.van der Linden, Chem.Ber. 45, 232 (1912)
- 37) D.H.Williams und J.Fleming, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", S. 71, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1968
- 38) R.B.Woodward und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 395 (1965)
- 39) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 80, 603 (1968)
- 40) C.H.DePuy, Acc.Chem.Res. 1, 33 (1968)
- 41) P.v.R.Schleyer, T.M.Su, M.Saunders und J.C.Rosenfeld, J.Am.Chem.Soc. 91, 5174 (1969)
- 42) M.J.S.Dewar und S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc. 93, 4290 (1971)
- 43) K.Reppe in: Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 5/1d, S. 21, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1972
- 44) E.Vogel, Angew.Chem. 72, 4, 1960
- 45) M.Pomerantz und D.H.Hartmann, Tetrahedron Lett. 1968, 991
- 46) G.A.Doorakian und H.H.Freedman, J.Am.Chem.Soc. 90, 3582 (1968)
- 47) H.Mayr und R.Huisgen, Chem.Comm. 1976, 57
- 48) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Acc.Chem.Res. 1, 17 (1968)
- 49) P.v.R.Schleyer, G.W.Van Dine, U.Schöllkopf und J.Paust, J.Am.Chem.Soc. 88, 2868 (1966)

- 50) U.Schöllkopf, K.Fellenberger, M.Patsch, P.v.R.Schleyer, T.M.Su und G.W.Van Dine, Tetrahedron Lett. 1967, 3639
- 51) F.C.Peelen, G.G.A.Rietveld, I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 4187
- 52) D.A.Rosie und G.G.Shone, J.Chem.Soc.Perkin I, 1750 (1972)
- 53) H.C.Longuet-Higgins und E.W.Abrahamson, J.Am.Chem.Soc. 87, 2045 (1965)
- 54) G.Boche und G.Szeimies, Angew.Chem. 83, 978 (1971)
- 55) G.Boche und G.Szeimies, Angew.Chem. 83, 979 (1971)
- 56) H.M.Walborsky und Jong-Chen Chen, J.Am.Chem.Soc. 92, 7573 (1970)
- 57) A.Bieberbach und G.Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4759
- 58) M.J.S.Dewar und S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc. 93, 4290 (1971)
- 59) A.Barmetler, C.Rüchardt, R.Sustmann, S.Sustmann und R.Verhülsdonk, Tetrahedron Lett. 1974, 4389
- 60) R.Criegee, C.Schweikhardt und H.Knoche, Chem.Ber. 103, 960 (1970)
- 61) S.Andrae, Privatmitteilung
- 62) R.C.Fort, Jr. in: Olah, Schleyer, "Carbonium-Ions", Vol. 4, S. 1783, Wiley-Interscience (1973)
- 63) R.C.Fort, Jr. und P.v.R.Schleyer in: "Advances in Alicyclic Chemistry", Vol. 1, S. 283, Academic Press, New York und London (1966)
- 64) R.Breslow, H.Höver und H.W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 84, 3168 (1962)

- 65) R.Graf, Chem.Ber. 89, 1071 (1956)
- 66) R.Graf, Liebigs Ann.Chem. 661, 111 (1963)
- 67) R.Graf, Angew.Chem. 80, 179 (1968)
- 68) H.Bastian, H.Biener, K.Clauß und H.Heyn, Liebigs Ann.Chem. 718, 94 (1968)
- 69) E.J.Moriconi und J.F.Kelly, J.Org.Chem. 33, 3036 (1968)
- 70) E.J.Moriconi und W.C.Meyer, Tetrahedron Lett. 1968, 3823
- 71) L.A.Paquette, Tetrahedron Lett. 1968, 2133
- 72) E.J.Moriconi und W.C.Crawford, J.Org.Chem. 33, 370 (1968)
- 73) E.J.Moriconi, C.F.Hummel und J.F.Kelly, Tetrahedron Lett. 1969, 5325
- 74) A.Dallmayer, Dissertation, Universität München 1974
- 75) T.J.Barton, R.Rogido und J.C.Clardy, Tetrahedron Lett. 1970, 2081
- 76) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969) (1963)
- 77) W.Saune und O.Schlichting, Angew.Chem. 75, 156 (1963)
- 78) A.C.Cope und E.M.Hardy, J.Am.Chem.Soc. 62, 441 (1960)
- 79) S.J.Rhoads in: "Molecular Rearrangements", Vol. 1, S. 665, Interscience Publishers, New York 1963
- 80) H.M.Frey und R.Walsh, Chem.Rev. 69, 103 (1969)
- 81) R.Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969)
- 82) D.G.Farnum und M.Burr, J.Am.Chem.Soc. 82, 2651 (1960)
- 83) H.Kölbl, unveröffentlichte Arbeitsvorschrift
- 84) R.Breslow, J.Lockart und H.W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 83, 2375 (1961)

- 85) R.Weiss, C.Schlierf und H.Kölbl, Tetrahedron Lett. 1973, 4827
- 86) K.Alder, J.Hayden, K.Heimbach, K.Neufang, G.Hansen und W.Gerhard, Ann.586, 110 (1954)
- 87) A.Padwa und D.Eastman, J.Org.Chem. 34, 2728 (1969)
- 88) C.E.Wulfman, C.F.Yarnell und D.S.Wulfman, Chem.Ind. (London), 1440 (1960)
- 89) D.S.Wulfman, L.Durham und C.E.Wulfman, Chem.Ind. (London), 859 (1962)
- 90) D.S.Wulfman und J.J.Ward, Chem.Comm., 276 (1967)
- 91) H.Kessler und A.Walter, Angew.Chem. 85, 821 (1973)
- 92) R.Curci, V.Lucchini, G.Modena, P.J.Kocienski und J. Ciabattoni, J.Org.Chem. 38, 3149 (1973)
- 93) D.M.Stehouwer und D.T.Longone, Tetrahedron Lett. 1969, 5311
- 94) A.Schöberl und A.Wagner in: Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 9, S. 145, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1955
- 95) A.Michaelis und W.LaCoste, Chem.Ber. 18, 2109 (1885)
- 96) A.Arbusov, Chem.Zentralblatt 1910 II, 453
- 97) A.Michaelis und R.Kaehne, Chem.Ber. 31, 1048 (1898)
- 98) A.Arbusov, Chem.Zentralblatt 1906 II, 1639
- 99) G.M.Kosolapoff in: The synthesis of phosphonic and phosphonic acids, Org.Reactions Vol. VI, John Wiley & Sons, New York 1951
- Organophosphorous Compounds, S. 121, John Wiley & Sons, New York 1950

- 100) S.V.Krivun, O.F.Voziyonova und S.N.Baranov, Zh. Obshch.Khim. 42, 58 (1972)
- 101) D.T.Longone und E.S.Alexander, Tetrahedron Lett. 1968, 5815
- 102) A.de Meijere, D.Kaufmann und O.Schallner, Angew.Chem. 83, 404 (1971)
- 103) H.Neunhoeffer, H.-D.Vötter und H.Ohl, Chem.Ber. 105, 3695 (1972)
- 104) L.Birkofer und A.Ritter, Angew.Chem., Internat.Ed. 4, 417 (1965)
- 105) C.Eaborn, J.Chem.Soc., 3077 (1950)
- 106) C.Eaborn, J.Chem.Soc., 2755 (1949)
- 107) F.W.Schneider und B.S.Rabinovitch, J.Am.Chem.Soc. 85, 2365 (1963)
- 108) J.Casanova, N.D.Werner und R.E.Schuster, J.Org.Chem. 31, 3473 (1966)
- 109) G.W.Van Dine und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 3229 (1968)
- 110) M.R.Booth und S.G.Frankiss, Spectrochim.Acta, Part A, 26, 859 (1970)
- 111) R.C.Osthoff und S.W.Kauter, Inorg.Syn. 5, 59 (1957)
- 112) R.Srinivasan, Chem.Comm. 1971, 1041
- 113) E.J.York, W.Dittmar, J.R.Stevenson und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 95, 5680 (1973)
- 114) R.Hoffmann, G.D.Zeiss und G.W.Van Dine, J.Am.Chem.Soc. 90, 1485 (1968)
- 115) R.S.Hutton, M.L.Manion, H.D.Roth und E.Wasserman, J.Am.Chem.Soc. 96, 4680 (1974)

- 116) R.D.Streeper und P.D.Gardner, Tetrahedron Lett. 1973,  
767
- 117) J.H.Davis, W.A.Goddard, III, R.G.Bergman, J.Am.Chem.  
Soc. 98, 4015 (1976)
- 118) M.L.Manion, H.D.Roth, J.Am.Chem.Soc. 97, 6919 (1975)
- 119) D.L.Bailey, L.H.Sommer und F.C.Whitmore, J.Am.Chem.  
Soc. 70, 435 (1948)
- 120) H.M.Walborsky und P.E.Ronman, J.Org.Chem. 38, 4213  
(1973)
- 121) F.J.Weigert, R.L.Baird und J.R.Shapley
- 122) P.Binger, J.McMeeking, U.Schuchardt und M.J.Doyle,  
Abstracts VIIth International Conference on Organo-  
metallic Chemistry, Venice, 1975, p. 129
- 123) P.Binger, G.Schroth, J.McMeeking, Angew.Chem. 86,  
518 (1974)
- 124) Organikum S. 707, 9. Auflage, VEB Deutscher Verlag  
der Wissenschaften, Berlin 1969

## Lebenslauf

Geburtsdatum: 1. Oktober 1945

Geburtsort: Landsberg/Lech

Eltern: Hans Kempcke, Kaufmann  
und Wilhelmine, geb. Thalmayr

Schulbesuch: April 1952 bis April 1956 Volksschule  
in Hamburg  
Mai 1956 bis August 1956 Volksschule  
in Augsburg  
September 1956 bis Juli 1966 Holbein-  
Gymnasium in Augsburg

Schulabschluß: Reifezeugnis vom 19. Juli 1966

Studium: Chemiestudium an der Universität München  
vom Wintersemester 1966/67 bis Sommer-  
semester 1972  
Diplomchemiker-Vorprüfung am 14.4.1969  
Diplomchemiker-Hauptprüfung am 6.5.1971  
Seit Juni 1971 Anfertigung der Diplom-  
und Doktorarbeit unter der Leitung von  
Dr.R.Weiss.

Tätigkeit: Vom 1.5.1972 bis 31.10.1974 wissenschaftl.  
Mitarbeiter (DFG), vom 1.11.1974 bis 31.1.  
1975 wissenschaftl. Hilfskraft und seit  
1.2.1975 Verwalter einer wissenschaftl.  
Assistentenstelle am Institut für  
Organische Chemie der Universität München









